PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 9 — 1. Mai 1928 — Redaktionsschluß für Nr. 11 am 5. Juni 1928. — 29. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

J. Thibaud, Beugung der Röntgenstrahlen durch Liniengitter. Spektrographie des Zwischengebietes. S. 241.

E. Marx u. P. Kappler, Die Messung der Verschiebung negativer Träger in Flammen. S. 261.

G. I. Pokrowski, Über die Ursachen, welche die Lichtempfindlichkeit des Auges als Funktion der Wellenlänge des Lichtes bestimmen. S. 269.

J. W. Williams, Die elektrischen Momente und die räumliche Atomanordnung einiger Paraderivate von Benzol. S. 271.

A. Weißberger, Über Dipolmomente symmetrischer Verbindungen und cis-, trans-Isomerie an „einfachen" Bindungen. S. 272.

Zusammenfassende Berichte:

C. Drucker, Die Beugung der Röntgenstrahlen in flüssigen Stoffen. S. 273.

Besprechungen:

E. Marx, Handbuch der Radiologie IV. S. 282.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. S. 282.

R. Mügge, Über warme Hochdruckgebiete und ihre Rolle im atmosphärischen Wärmehaushalt. S. 282.

B. Haurwitz, Beziehungen zwischen Luftdruck- und Temperaturänderungen. S. 283.

P. P. Kondratzkij, Theoretische Farbenlehre. S. 284.

A. Boutaric, Thermodynamique et Chimie. S. 285.

J. Spielrein, Lehrbuch der Vektorrechnung. S. 286.

W. Brückmann, Börnsteins Leitfaden der Wetterkunde. S. 288.

Vorlesungsverzeichnis für das Sommersemester 1928. S. 286.

Berichtigung. S. 288.

Personalien. S. 288.

Gesuche. S. 288.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Beugung der Röntgenstrahlen durch Liniengitter. Spektrographie des Zwischengebietes.

Von Jean Thibaud.

Bei einer Reihe von Arbeiten, deren Beginn auf das Jahr 1925 zurückgeht, habe ich mich darauf verlegt, ausschließlich Liniengitter zur Beugung der Wellen des Röntgenstrahlengebietes zu benutzen.

Diese optische Methode bietet gegenüber der Verwendung von Kristallgittern, die seit der denkwürdigen Entdeckung Laues, Friedrichs und Knippings einzig und allein herangezogen wurden, den Vorzug, daß mit ihrer Hilfe absolute Messungen durchführbar sind.

Außerdem ist das Liniengitter von großem Wert, wenn es sich um das spektrographische Studium der Spektralgebiete handelt, bei welchen die Verwendung des Kristalls mit Schwierigkeiten verknüpft ist: So hat das Gitter es uns ermöglicht, das Gebiet der Röntgenstrahlen bis zum Ultraviolett auszudehnen.

Bei unserer Darlegung gehen wir den verschiedenen Etappen entsprechend vor, wie wir sie bei der Durchführung des „Tangentengitter"-Verfahrens durchlaufen haben:

I. Beugung der Röntgenstrahlen (Arbeiten des Jahres 1925), Gitter zu 200 Linien pro Millimeter in Luft.

II. Äußerstes Ultraviolett, bis zu 140 Å (Arbeiten zu Beginn des Jahres 1926), Gitter zu 200 Linien pro Millimeter im Vakuum.

III. Ausdehnung des kurzwelligen Gebietes nach dem Ultraviolett hin und Verbindung der beiden Gebiete (1926 bis 1927), Gitter zu 200, dann zu 1180 Linien pro Millimeter im Vakuum.

Plangitter bei Tangentialeinfall.

Nach der Elementartheorie erzeugt ein Plangitter von der Konstante d (Entfernung zweier aneinanderstoßender Beugungselemente), das durch einen monochromatischen Strahlenkegel von der Wellenlänge λ beleuchtet wird, der mit der Gitterebene einen Winkel Θ bildet, Beugungsstrahlenbündel, wobei die n-te Ordnung von λ unter einem Winkel $\alpha + \Theta$ (Fig. 1) erscheint, sodaß folgende Gleichung gilt:

$$n\lambda = d\,[\cos\Theta - \cos(\alpha + \Theta)] \qquad (1)$$

Ist nun der Einfallswinkel Θ sehr gering, so erhalten wir:

$$n\lambda = d\,\frac{d}{2}\,(\alpha^2 + 2\alpha\Theta) \quad \text{oder} \quad n\lambda = \frac{d}{2}\,\Delta\alpha. \qquad (2)$$

Dies sind die Gleichungen, welche der Dispersion eines bei „Tangentialeinfall" verwenten Gitters zugrunde liegen[1]).

Vergleicht man diese Anwendungsmethode des Gitters mit der bei Spektrographen gewöhnlich benutzten, normalen Beleuchtung des Git-

1) Als erster hat Prof. Puccianti diese Gebrauchsart der Gitter und ihre Anwendung auf die Messung der Wellenlängen der X-Strahlen angegeben.

ters, so macht man die Feststellung, daß die Tangentialbeleuchtung den Nachteil zeigt, daß sie kein „normales" Spektrum liefert, da sich dasselbe um so mehr verkürzt, je größer die Wellenlängen werden. Andrerseits jedoch weist sie bemerkenswerte Vorteile hinsichtlich des Dispersionsvermögens auf. Nehmen wir einmal folgenden Fall an: von zwei genau gleichen Gittern wird das eine an seiner Oberfläche durch ein normales, das andere durch ein gerade noch berührendes Strahlenbündel beleuchtet. Bei der Beugung tritt beide Male eine Wellenlänge λ unter den Winkeln α_1 bzw. α_2 auf, sodaß, wenn man diese als klein annimmt und sich auf die ersten Ordnungen beschränkt, folgendes gilt:

$$\alpha_1 = \frac{\lambda}{d} \quad \text{und} \quad \alpha_2 = \sqrt{\frac{2\lambda}{d}},$$

so daß sich für das Dispersionsvermögen bei gleicher Wellenlänge λ für die beiden Beleuchtungsarten ergibt[1]):

$$p_1 = \frac{d\alpha_1}{d\lambda} = \frac{1}{d}; \quad p_2 = \frac{d\alpha_2}{d\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2\lambda d}}, \qquad (3)$$

wobei letztere Größe je nach der Wellenlänge variiert. Das Dispersionsvermögen des Gitters „bei Tangentialeinfall" übertrifft beträchtlich dasjenige des normalen Gitters, wenn es sich um geringe Wellenlängen handelt.

Ein anderer Gesichtspunkt, der bei der Untersuchung der neuen Methode nicht außer acht gelassen werden darf, ist die Frage nach der Schärfe der Spektralbilder: sollte das Plangitter für sich allein in der Lage sein, feine Linien zu liefern? Bei den gewöhnlichen Apparaten ist es tat-

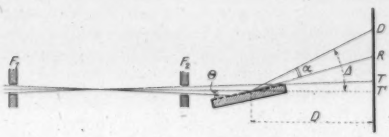


Fig. 1.

sächlich notwendig, entweder eine Linse in Verbindung mit dem Plangitter oder ein konkaves Gitter zu verwenden, um ein scharfes Linienbild zu erzielen. In dieser Hinsicht ist das Verfahren bei Tangentialeinfall sehr vorteilhaft. Ist i der Winkel des gebeugten Strahlenbündels von der Wellenlänge λ mit der Gitterebene (Fig. 1), so ist:

$$i = \Theta + \alpha = \sqrt{\frac{2n\lambda}{d} + \Theta^2}.$$

1) Jean Thibaud, Revue d'Optique théorique et instrumentale **5**, 105, 1926.

Die Differenzierung in bezug auf Θ ergibt:

$$\frac{di}{d\Theta} = \frac{\Theta}{\sqrt{\frac{2n\lambda}{d} + \Theta^2}}, \qquad (4)$$

welcher Ausdruck praktisch gleich Null ist, denn Θ^2 ist klein gegenüber $2n\lambda/d$. Der Beugungswinkel i bleibt konstant, wenn der Winkel Θ nur geringe Schwankungen zeigt, und dasselbe gilt auch für den Fall, wo das Gitter durch ein leicht divergierendes Bündel beleuchtet wird (Fig. 1). Demnach hat der Satz Gültigkeit: Bei Verwendung eines Gitters unter Tangentialeinfall ist jedes gebeugte monochromatische Bündel parallel, selbst dann, wenn das Einfallsbündel eine leichte Öffnung aufweist. Wenn man nur solche Strahlungen benutzt, bei welchen die Beugungswinkel α klein bleiben, so sind die Bündel sehr schmal, und man darf in diesem Fall darauf rechnen, daß auf den Platten feine Spektrallinien auftreten, unabhängig von der Entfernung, in der die Platte sich befindet[1]).

I. Teil.

Beugung der Röntgenstrahlen durch gewöhnliche Gitter.

(Absolute Bestimmung der Wellenlängen bei Röntgenstrahlen und der Kristallgitterdistanzen.)

Die Beugung der Röntgenstrahlen durch gewöhnliche, mit tangentiellem Einfall verwendete Gitter kann in der Praxis nur dann durchgeführt werden, wenn die gebeugten Strahlenbündel eine genügend hohe Intensität aufweisen. Nun haben jedoch Röntgenstrahlen einen Brechungsquotienten μ, der nach neueren Schätzungen[2]) etwas kleiner als die Einheit ist:

$$\mu = 1 - \delta \ (\delta \text{ von der Ordnung } 10^{-6}).$$

Folglich muß, wenn eine Röntgenstrahlung tangentiell auf einen ebenen Spiegel (oder ein Gitter) trifft, eine totale Reflexion des Einfallbündels eintreten, sobald der Winkel Θ kleiner wird als ein bestimmter Grenzwinkel Θ_m, wobei:

$$\Theta_m = \sqrt{2\delta}. \qquad (5)$$

Hieraus ergibt sich folgende sehr wichtige Tatsache. Vorausgesetzt, daß man bei Benutzung eines Gitters unter Tangentialeinfall Sorge trifft, den Winkel Θ kleiner als den Grenzwinkel Θ_m zu wählen, so tritt Totalreflexion ein, und man erzielt infolgedessen das Intensitätsmaximum der gebeugten Strahlenbündel. Diese Be-

1) J. Thibaud, Revue d'Optique, a. a. O.

2) A. H. Compton, Phil. Mag. **45**, 1123, 1923. — Siehe auch M. de Broglie und J. Thibaud, Compt. Rend. **181**, 1034, 1925.

dingung erfordert allerdings peinlich genaues Einstellen und ein sehr fein abgegrenztes Strahlenbündel, da nach (5) der Grenzwinkel Θ_m kaum mehr beträgt als etwa 10 Minuten.

Bei meinen Untersuchungen habe ich mich darauf verlegt, ein vollständiges Spektrum der aus der Röhre austretenden heterogenen Strahlen direkt[1]) zu erzielen — und zwar mit Hilfe eines Gitters auf Glas zu 200 Linien pro Millimeter — bei dem die einzelnen Linien fein und deutlich getrennt auftreten. Die Röhre von verhältnismäßig großer Stärke, deren Elektroden auswechselbar sind und durch Wasserzirkulation ge-

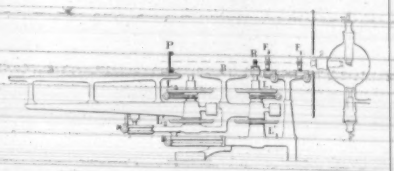


Fig. 2.

kühlt werden, funktionierte unter konstanter Einwirkung von 14 MA bei 12 cm Funkenlänge.

Bei den notwendigen, ungemein feinen Einstellungen hat mir ein von der Firma Schmidt & Haensch in Berlin konstruierter Apparat sehr gute Dienste geleistet. Es ist dies eine lange, durchbrochene optische Bank mit Gelenken an zwei Stellen, sodaß sich mit ihr drei gerade Richtungen erzeugen lassen, deren Winkel meßbar sind (Fig. 2). An den Gelenkpunkten können zwei Winkelmeßscheiben angebracht werden, deren eine als Träger des Gitters R diente. Zwei Visierspalten $F_1 F_2$ mit vielfachen Einstellmöglichkeiten lassen sich auf der Bank verschieben: gewöhnlich waren sie 18 cm voneinander entfernt bei einer Öffnung von 0,06 bis 0,1 mm je nach Einstellung. Zwei Gitter sind mit Erfolg zur Verwendung gelangt: das eine zu 50, das andere zu 200 Linien pro Millimeter. Als Strahlungen wurden benutzt die Strahlen K des Kupfers und Eisens ($K\alpha Cu = 1,538$ Å — $K\alpha Fe = 1,934$ Å). Die Entfernung D Gitter-Platte schwankte zwischen 40 und 130 cm. Die Expositionsdauer betrug gewöhnlich nur zehn Minuten und überstieg eine Stunde selbst nicht bei den längsten Versuchen.

Taf. I zeigt einige der Ergebnisse[1]). Der Zentralfleck T ist die Spur jenes Teiles des Primärbündels, der dem Gitter gerade entlang geglitten ist (Fig. 1), R ist der Totalreflexionsfleck, wobei die Entfernung RT das Doppelte des Einfallwinkels Θ mißt. Über den Reflexionsfleck R hinaus beobachtet man ein Beugungsspektrum, dessen sämtliche Linien (α und β der K-Reihe des Kupfers) reinlich voneinander geschieden sind und eine bemerkenswerte Feinheit auf den Originalplatten aufweisen. Die aufeinander folgenden Ordnungen des Spektrums sind bis zur vierten sichtbar, selbst bei zehn Minuten währender Exposition. Es besteht also durchaus jetzt die Möglichkeit, mit Hilfe eines Gitters auf Glas unter Tangentialeinfall und bei kurzer Expositionsdauer ein X-Strahlen-Beugungsspektrum von großer Reinheit zu erzielen. Übrigens sind die auf diese Weise erhaltenen Spektren im Hinblick auf die Schärfe der Linien durchaus den mit Hilfe eines Drehkristalls erhaltenen gleichzustellen, wie aus den Vergrößerungen unserer Gitterspektren (Taf. I) ersichtlich ist.

Die Beugung der X-Strahlen durch gewöhnliche Gitter erweist sich von großem Wert für die absolute Bestimmung der Wellenlängen dieser Strahlen und infolgedessen auch der Gitterdistanzen der Kristalle. Bekanntlich beruhte bis heute die Spektrographie der Röntgenstrahlen auf der Verwendung kristallinischer Gefüge zu Gittern, deren Gitterkonstante man berechnete unter Zuhilfenahme der Avogadroschen Zahl, des Atomgewichtes und der Dichte des Kristalls. Diese Berechnung erwies sich jedoch deshalb in gewisser Hinsicht als unsicher, da bei den verschiedenen benutzten Proben Schwankungen in der Dichte auftraten. Es war daher wünschenswert, eine absolute Messung der Wellenlängen zu erreichen, um so den Beweis für die Gültigkeit der als richtig unterstellten Werte zu erbringen, an der übrigens kaum gezweifelt werden konnte. Die zweite Figur auf Taf. I stellt ein Spektrum einer Kupferantikathode dar, welches unter großer Dispersion ($D = 1300$ mm) aufgenommen wurde und mir zu einer absoluten Messung von der K_α-Linie von Cu gedient hat. Nach (2) sind die Winkel α und $\Delta = \alpha + 2\Theta$ zu messen. Diese letzte Messung enthält ein Unsicherheitsmoment, das darauf zurückzuführen ist, daß der Schlagschatten T' nicht die Achse des Einfallbündels T' (Fig. 1) darstellt. Besser berechnet man daher Θ,

1) N. Carrara — Nuovo Cimento I, 107, 1924 — versuchte nach den Angaben von Prof. Puccianti, die Röntgenstrahlen einer Platinröhre mit einem Gitter zu beugen, aber ohne Erfolg. Compton und Doan (Americ. Phys. Soc., November 1925) erzielten unter Benutzung einer Molybdän-Antikathodenröhre und eines Metallgitters zu 50 Linien pro Millimeter durch direkte Beleuchtung des Gitters einen Beugungsfleck, jedoch ohne klare Spektralscheidung der verschiedenen Strahlungen. Um Messungen der Wellenlängen vornehmen zu können, mußten sie das Strahlenbündel monochromatisch machen, und zwar durch Reflexion auf einen Kalkspatkristall vor dem Auffall auf das Gitter (Einwirkungsdauer: 9 Stunden).

1) Wegen weiterer Abbildungen, vor allem hinsichtlich des Eisens, wird auf die Tafel der „Revue d'Optique" (a. a. O.) verwiesen.

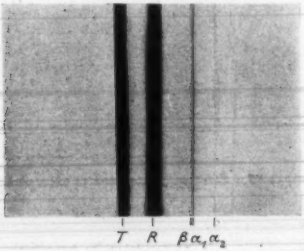
Tafel I.

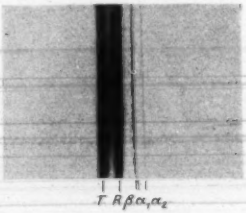
Röntgenstrahlenspektra bei totaler Reflexion an einem Gitter von 200 Linien pro mm

K-Serie von Kupfer

($K\alpha = 1{,}538$ Å)

D = 130 cm

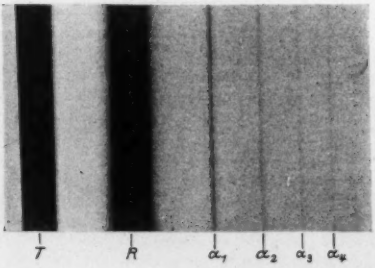




D = 44,5 cm

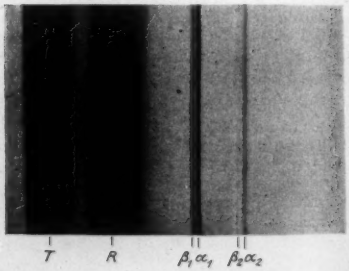
K-Serie von Eisen

($K\alpha = 1{,}934$ Å)



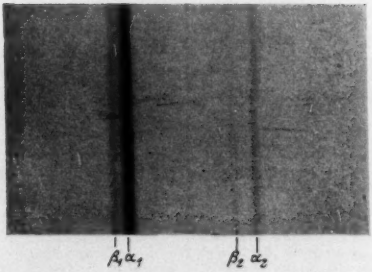
K-Serie von Kupfer

($K\alpha = 1{,}538$ Å)



(5 fach vergrößert)

K-Serie von Kupfer



(Vergrößert)

indem man von den Messungen der Beugungswinkel α für die aufeinanderfolgenden Ordnungen derselben $K\alpha$-Linie ausgeht. Auf diese Weise erhält man den Mittelwert:

$$\Delta\alpha = 61{,}6 \times 10^{-6}$$

mit einer Unsicherheit von weniger als ein Prozent. Die Gitterkonstante ist

$$d = 5 \times 10^{-4},$$

demnach ergibt sich für die Wellenlänge der $K\alpha$-Linie des Kupfers:

$$\lambda = 1{,}540 \text{ Å}.$$

Die Fehlergrenze beträgt 1 Proz.

Die kristallinische Beugung ergab für dieselbe Linie unter Zuhilfenahme der oben erwähnten Berechnungshypothese den Wert:

$$\lambda = 1{,}538 \text{ Å}.$$

Diese gute Übereinstimmung der beiden voneinander völlig unabhängigen Bestimmungen einer und derselben Wellenlänge bildet eine entscheidende Bestätigung der Hypothesen Braggs über die Struktur der Kristalle, sowie des für die Avogadrosche Zahl benutzten Wertes.

II. Teil.

Neuer Vakuumspektrograph für das äußerste Ultraviolett. Funkenspektrum des Kupfers[1]).

Die Schwierigkeiten, denen man bei der Ausdehnung des ultravioletten Spektrums nach kürzeren Wellenlängen hin begegnet, sind bekannt: V. Schumann ist es gelungen, dieses Spektrum bis auf 1300 Å auszudehnen, indem er im Vakuum operierte, wodurch die intensive Absorption der kürzesten Strahlen durch den Sauerstoff vermieden wurde und indem er sich zugleich gelatineloser Platten bediente. Unterhalb dieser Wellenlänge, der Durchlässigkeitsgrenze bei Flußspatprismen, konnten Resultate nur unter Zuhilfenahme von Gittern erzielt werden, wie sie Lyman, McLennan, Millikan und seine Mitarbeiter herstellten. Die Forschungen des Letztgenannten rückten die Grenze des Ultravioletts bis zu ungefähr 150 Å. Als Strahlenquelle benutzte Millikan einen Hochspannungsfunken, der durch die Entladung einer Kondensatorenbatterie im Vakuum des Spektrographen selbst erzeugt wurde. Die verwendeten Konkavgitter, die mit der berühmten Michelsonschen Gittermaschine hergestellt worden waren, hatten von 300 bis 1100 Linien pro Millimeter. Die besten Ergebnisse erzielte Millikan mit einem Gitter zu 500 Linien und einer Fokaldistanz von 835 mm. Die so erhaltenen, ziemlich normalen Spektren werden durch Interpolation unter Zuhilfenahme der Aluminiumlinien als Referenzlinien bis zu 1854,7 und 1862,7 Å geeicht. Mit dieser Vorrichtung studierten Millikan, Bowen, Sawyer, Shallenberger[1]) das Ultraviolett bis 144 Å beim Aluminium; 200 und 271 Å bei Nickel und Eisen; 316 und 360 Å bei Zink und Kohlenstoff.

Wir kamen nun auf den Gedanken, das fruchtbare Prinzip des Tangentengitters auf die Konstruktion eines Spektrographen anzuwenden, der im folgenden beschrieben wird und welcher bei den Untersuchungen des äußersten ultravioletten Gebietes gute Dienste leistet, da mit seiner Hilfe eine bedeutende Steigerung des Dispersionsvermögens erreicht werden kann.

1. Der Spektrograph.

Will man die Verwendung des Tangentengitters auf das Gebiet des äußersten Ultravioletts ausdehnen, und zwar mit der Absicht, unter Zuhilfenahme eines gewöhnlichen Laboratoriumgitters einen Spektrographen von gleicher Leistungsfähigkeit wie der Millikansche Apparat herzustellen, so besteht die Notwendigkeit, daß jegliche Absorption auf dem Wege der Strahlen, vor allem in der Luft, vermieden wird. Es muß daher ein dichtes, evakuierbares Gefäß geschaffen werden, welches die bereits beschriebenen wesentlichen Organe einschließt, nämlich: die Strahlenquelle; die zwei Spalten in zweckmäßiger

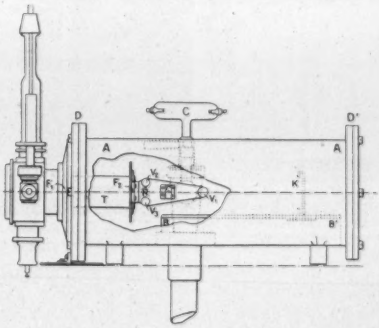


Fig. 3.

Entfernung voneinander, durch welche ein Strahlenbündel isoliert wird; eine Einstellvorrichtung, um einen Teil des Plangitters tangentiell in den Weg dieses Bündels zu bringen; endlich das

1) J. Thibaud, Compt. Rend. **182**, 1141, 1926 und Journal de Physique et le Radium **8**, 13, 1927.

1) Proc. Nat. Acad. Sc. **7**, 289, 1921 und Phys. Rev. **23**, 1, 1924.

Haltergestell für die photographische Platte. Diese Vorrichtung bildet den wesentlichen Teil des Tangentengitter-Spektrographen im Vakuum, das von der Firma Ch. Beaudouin unter der geschickten Leitung ihres Ingenieurs, Herrn Gondet, ausgeführt wurde.

Der ganz aus Metall hergestellte Apparat (abgebildet auf Fig. 3) umfaßt eine zylindrische Messingröhre AA von 40 cm Länge und 15 cm Durchmesser, an jedem ihrer Enden durch eine dicke Bronzescheibe abgeschlossen, deren sorgfältig eingeschliffenen Ränder mit Hilfe von Klemmschrauben und eines Vakuumfettüberzugs in die Halsenden der Röhre eingefügt werden. Von diesen beiden Scheiben trägt die eine D, die in der Mitte durchbohrt ist, die ganze spektrographische Vorrichtung, und zwar auf der einen Seite die Funkenkammer, auf der anderen die zwei Visierspalten und den Gitterhalter (Fig. 5). Das Auseinandernehmen und das Einstellen wird dadurch erleichtert. Zwischen der Strahlenquelle und der Platte befindet sich weder ein Schirm noch irgendeine absorbierende Substanz.

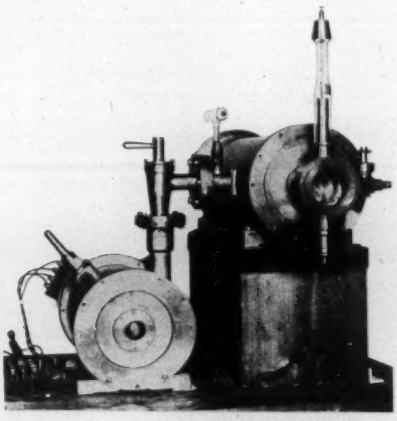


Fig. 4.

a) Die Funkenkammer besitzt zwei Elektroden: die eine davon war während meiner Versuche stets geerdet; die andere war durch eine Glassäule isoliert. Ein Planspiegel schließt die Kammer ab und erleichtert die Überwachung des Funkens während der Spektralaufnahme. Jeder Elektrodenhalter wird einfach durch eine Messingröhre gebildet, in deren Öffnung die zu beobachtende Elektrode angebracht ist. Eine Vorrichtung ermöglicht es, von außen her während des Funktionierens die Entfernung der Elektroden zu regeln und dadurch deren rasche Abnützung wieder auszugleichen; der untere, geerdete Elektrodenhalter ist in einem geschmierten Gelenk drehbar und mit einer Axialschraube so verbunden, daß diese durch ihre Rotation eine Verschiebung der Elektroden hervorruft. Da die Elektroden gekröpft sind, befindet sich der Funken nicht im Mittelpunkt und kann daher durch einfaches Drehen der Elektrodenhalterteile in ihren Gelenken vor die Spalte gebracht werden.

b) Der erste der beiden Spalten F_1 aus Nickel ist im Mittelpunkt der Bronzescheibe D angebracht und wird ein für allemal eingestellt, wenn die Funkenkammer abgenommen ist. Auf der entgegengesetzten Seite der Scheibe ist mit Hilfe von Schrauben eine Röhre T angebracht, die an ihrer Endfläche den zweiten Spalt F_2 und den Gitterhalter trägt. Dieser weist zwei Einstellmöglichkeiten auf: die eine regelt die Öffnung des Spaltes, die andere eine Gesamtverschiebung.

c) Der Gitterhalter wird durch eine dreieckige Platte P_1 gebildet, die mit der Stützröhre T gut verbunden ist und drei Einstellschrauben V_1, V_2 und V_3 aufweist, auf welchen — durch eine Feder r zusammengehalten — eine Platte P_2 ruht, die P_1 genau entspricht. An dieser ist das auswechselbare Gitter R angebracht, das auf verschiedene Art und Weise verschoben werden kann: eine Verschiebung mit Hilfe von V_1 V_2 bis in die Ebene des Strahlenbündels F_1 F_2; eine Drehung mit Hilfe von V_3 um die von den Spitzen von V_1 V_2 gebildete Achse zur Regelung des Einfallwinkels Θ des Strahlenbündels auf das Gitter.

Der zylindrische Körper des Spektrographen enthält außerdem noch ein Laufbrett BB', auf dessen Gleitfläche der Plattenhalter K verschoben werden kann, der mit einem Plattengestell 45×107 versehen ist.

Die Strahlenquelle ist ein kondensierter Funke, der im Vakuum des Spektrographen selbst erzeugt und durch die Entladung einer Batterie ($0{,}02\,\mu F$) von 7 Mosciki-Kondensatoren gespeist wird, welche einen Entladungsregulator aufweist und unter Zuhilfenahme des rotierenden Gleichrichters einer Radioanlage mit 35 Kilovolt geladen wird.

Der ganze Apparat wird mittelst einer Holweckschen Molekurarrotationspumpe evakuiert, nachdem bereits mit einer Ölluftpumpe vorgearbeitet worden ist. Ein sehr einfaches Vakuummeter wird durch eine kleine, seitlich angebrachte Röhre C gebildet, durch das eine Entladung hindurchgehen kann. Die Evakuierung ist dann weit genug vorgeschritten, wenn die Entladung nicht mehr durch die Röhre geht, sondern den Weg zwischen zwei parallel geschalteten Spitzen im Abstande von 3 cm bevorzugt. Ein breites Schälchen mit Phosphorpentoxyd, das sich im

Innern von BB' befindet, eliminiert den im Apparat enthaltenen Wasserdampf. Ein brauchbares Vakuum wird praktisch in etwa fünf Minuten erreicht.

Das Einstellen der spektrographischen Vorrichtung wird ein für allemal vorgenommen (denn die Brauchbarkeit des Spektralbildes ist von der Entfernung Gitter—Platte unabhängig), da die spektrographische Vorrichtung gleichzeitig mit der Scheibe D herausgenommen wird. Mit Hilfe eines Spezialfußes J (Fig. 5) wird das Instrument in wagerechte Lage gebracht. Das Einstellen voll-

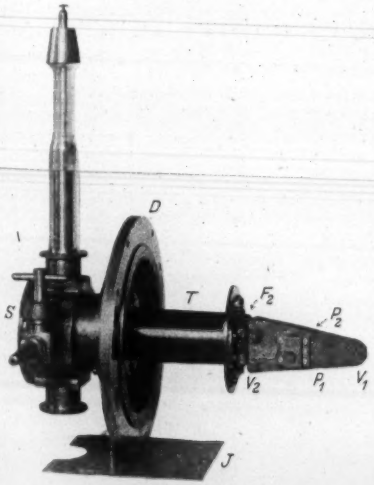


Fig. 5.

zieht sich sehr einfach unter direkter Beobachtung in einem dunkeln Raum, indem man den Funken speist und hinter dem Gitterhalter die verschiedenen Ordnungen des so erhaltenen Leuchtspektrums kontrolliert. Man reguliert die Öffnung der Spalte F_1 und die Einstellung der Schrauben $V_1V_2V_3$ solange, bis die hellsten Linien des Spektrums maximale Helligkeit erreicht haben. Hierbei ist es in Übereinstimmung mit den im ersten Abschnitt entwickelten Theorien geboten, dem Einfallswinkel Θ den kleinstmöglichen Wert zu geben; die Entscheidung darüber, ob man den richtigen Wert gefunden hat, läßt sich an Hand des schroffen Intensitätsabfalls im Spektrum unterhalb eines gewissen Winkels (etwa zehn Minuten) treffen.

Die äußere Handhabung beschränkt sich bei jeder Spektralphotographie auf die Regulierung der Elektroden und auf die Anbringung des Plattengestells in einer Entfernung von dem Gitter, welche für die gewünschte Dispersion geeignet ist; diese Operationen erfordern nur eine einzige Montage, nämlich die Einführung der Scheibe D' in den zylindrischen Körper zu dessen Abschließung, was sich übrigens sogar in der Dunkelheit leicht bewerkstelligen läßt.

Der so beschriebene Spektrograph weist so wenig Gelenke und Hähne auf als nur möglich, denn diese erfordern stets sorgfältige Aufmerksamkeit; seine Organe sind auf ein Mindestmaß herabgesetzt worden, da Einfachheit die Grundvoraussetzung war, die bei der Konstruktion eines Vakuumspektrographen erfüllt werden mußte. Fig. 4 bietet eine Wiedergabe des zusammengestellten Apparates.

2. Resultate im Ultraviolett.

Funkenspektrum des Kupfers.

Das Instrument hat bis jetzt mit zwei verschiedenen Plangittern funktioniert: das eine auf Glas, zu 200 Linien pro Millimeter; das andere, ein in Baltimore mit der Rowlandschen Maschine hergestelltes Metallgitter, zu 568 Linien pro Millimeter, beide sorgfältig mit Kollodium gereinigt. Trotz seiner geringen Ausmaße ist das Dispersionsvermögen des so ausgerüsteten Apparates sehr brauchbar: gleich zu Beginn der Versuche erzielte man die Linien der Zone 200—300 Å mit sehr guter Dispersion, wobei die Platte 9 cm von dem 200-Liniengitter entfernt war. Als Elektroden dienten der Reihe nach folgende Elemente: Kohlenstoff, Magnesium, Aluminium, Eisen, Kupfer und Platin.

Die im Apparat verwendeten Platten waren fast ausschließlich gewöhnliche photographische Platten (Aviator-Crumière), die nach dem Verfahren von Duclaux und Jeantet[1]) und Victor Henri mit einer Schicht fluoreszierenden Öles in Petroleumätherlösung überzogen waren. Solche Platten haben eine hohe Empfindlichkeit gezeigt, nicht nur — wie die genannten Verfasser angeben — im nahen Ultraviolett, sondern auch in dem äußersten Gebiet von 600—100 Å. Den Schumann-Platten gegenüber haben sie den Vorzug leichterer Handhabung und vollkommener Homogenität. Die Aufnahmedauer für jedes einzelne Spektrum betrug bei einer mit Öl bestrichenen Platte durchschnittlich eine Viertelstunde.

Die beiden oben erwähnten Gitter lieferten ähnliche Ergebnisse hinsichtlich der Zahl der Spektrallinien bis zu einer Wellenlänge von 200 Å, wiesen dabei jedoch einen großen Unterschied in der Leuchtkraft auf. Das Rowlandsche

1) Journal de Physique et le Radium **2**, 156, 1921.

Gitter, dessen Dispersionsvermögen viel größer ist als das meines Gitters auf Glas, erfordert im Gegensatz zu diesem die Verwendung von Schumann-Platten. Bereits erwähnt habe ich, daß es mir vollständig unmöglich war, die Röntgenstrahlen mit einem Rowlandschen Metallgitter zu beugen, welche Tatsache in Verbindung mit den eben genannten vielleicht dahingehend ausgelegt werden darf, daß das Reflexionsvermögen des Spiegelmetalls im äußersten Ultraviolett und für Röntgenstrahlen weit geringer ist als das des Glases. R.-W. Wood und Th. Lyman haben kürzlich[1]) beim Vergleich von Metall- und Glasgittern einen deutlichen Vorzug des Glases gegenüber dem Spiegelmetall herausgefunden, wenn es sich um die Intensität der unterhalb 500 Å erzeugten Spektren — im besonderen an der Spektralgrenze (300—200 Å) — handelt. Man kann daher wohl sagen, daß bei der Konstruktion von Vakuumspektrographen Glas — auch abgesehen von seiner Unveränderlichkeit — Metall gegenüber den Vorzug verdient.

Taf. II und III geben Spektra wieder, die mit Kupferelektroden auf „Aviator"-Ölplatten unter Benutzung eines gewöhnlichen Gitters auf Glas zu 200 Linien pro Millimeter erzeugt wurden, wobei die Platte sich nur 134 mm von dem Gitter entfernt befand. Man sieht sofort, daß die Gesamtheit des von dem Atom emittierten Spektrums vom sichtbaren Gebiet bis zum Gebiet langwelliger Röntgenstrahlen sich auf ein und derselben Platte registriert vorfindet: der Spektralbereich geht von 6000 bis 140 Å, den kürzesten auf dem Original dieses Spektrums sichtbaren Linien. Diese Tatsache, die auf die „Kontraktion" des mit Hilfe eines Tangentengitters nach den großen Wellenlängen hin erhaltenen Spektrums zurückzuführen ist, erweist sich als sehr günstig für die Feststellung der Wellenlängen der neuen Linien auf Grund von Vergleichen mit den bekannten Referenzlinien des gewöhnlichen ultravioletten Gebiets. Beim Spektrum des Kupfers waren die benutzten Referenzlinien diejenigen zu 3247 und 3274 Å (1. und 2. Ordnung). Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß das Spektrum nicht normal ist (Formel 2), liefert die Extrapolation die Wellenlängen der Linien des äußersten Ultravioletts mit genügender Genauigkeit.

Auf dem Spektrum (Taf. II—III) unterscheidet man willkürlich mit Buchstaben bezeichnete Liniengruppen, welche folgende Hauptfunkenlinien umfassen (es werden hierbei nur die Linien erwähnt, deren Intensität in der benutzten Nomenklatur von 1—10 die Ziffer 5 übersteigt):

a) Die intensiven Linien (10) 3274—3247 Å, spektroskopische Referenzlinien.

b) 2797 (9), 2714 (8), 2703 (7), 2701 (9), 2698 (9).

c) Langes Gebiet, beginnt bei 2618 (6), endet bei der intensiven Linie 2370 (10), unter Einschließung zahlreicher Linien: 2600 (7), 2545 (10), 2529 (8), 2490 (6), 2403 (7), 2401 (6).

d) Beginnt mit 2247 (8), 2243 (6), daraufhin folgt ein ausgedehntes Gebiet mit zahlreichen, weniger intensiven Linien.

e) Dies ist das von Handke[1]) und später auch von L. und E. Bloch[2]) untersuchte Gebiet, dessen Hauptgruppen bei 1868, 1840, 1826, 1784, 1769, 1741, 1710, 1687, 1642 Å liegen.

f) Diese Gruppe ist bemerkenswert ob der großen Intensität ihrer Linien, die bei 1400 Å beginnt. L. und E. Bloch haben kürzlich[3]) dieses Gebiet bis zu 1359 Å untersucht, wobei sie jedoch den Linien eine schwache Intensität beimessen im Gegensatz zu meinen Ergebnissen (photometrische Kurve auf Fig. 6). Dieser Widerspruch ist auf die intensive Absorption im

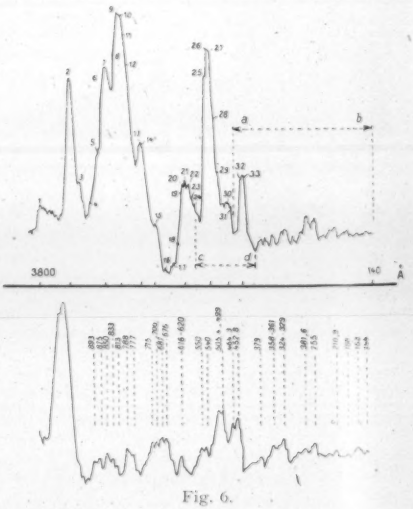


Fig. 6.

Flußspat ihres Apparates zurückzuführen (Linien 25—29 auf Fig. 6: 1410—1432, 1377, 1359, 1318, 1286 Å).

1) Phil. Mag. **1**, 310, 1926.

1) Handke, Inaug.-Diss., Berlin 1909.
2) L. und E. Bloch, Journal de Physique **2**, 247, 1921.
3) L. und E. Bloch, Journal de Physique **6**, 157, 1925.

g) Eine ziemlich schwache Gruppe: 1184, 1157 Å, auf die eine ziemlich intensive mit 1056—1027 Å folgt (Linien 30—33 auf Fig. 6). Dieses Gebiet ist neu und noch nie erforscht worden. Die Wellenlängen ihrer Linien sind mit Vorbehalt angegeben und erfordern eine Überprüfung.

Es folgt dann das ganz kurzwellige Gebiet, das im Spektrum des Kupfers von Millikan im Jahre 1924[1]) erforscht worden ist. Die Schwäche der verwendeten Strahlenquelle und eine leichte Verbreiterung der Linien (Breite der Spalte F_2) haben es mir nicht gestattet, die schwächsten von diesem Verfasser angegebenen Linien zu registrieren. Doch finden sich alle wichtigen Gruppen auf meinen Platten bis zu 140 Å. Die Übereinstimmung meiner Wellenlängenbestimmungen bei diesen noch vorläufigen Messungen mit denen Millikans ist zufriedenstellend.

Ich beobachtete auf diese Art die Linien: 892, 874, 856, 833, 814, 788, 771, 713, 701, 683, 675, 617, 549, 541, 505, 463, 453, 380, 360, 330, 280, 256, 210, 188, 163 und 144 Å. Unterhalb von 140 Å liegt infolge der geringen Intensität der Schwachheit der Emission, verbunden mit der Verbreiterung des Reflexionsfleckes R, die Grenze praktisch bei 40 Å.

Die Aufnahme ist mit dem Registriermikrophotometer von Lambert und Chalonge photometriert worden. In Fig. 6 geben wir die erhaltene allgemeine Registrierkurve wieder, und darunter die dem äußeren Teil 892—144 Å des Spektrums entsprechende Strecke $a\ b$.

Die wichtigste Tatsache jedoch, die sich aus der Untersuchung des erhaltenen Spektrums ergibt, besteht nicht in der Entdeckung neuer Linien — hierzu besitzt der Apparat nicht die nötige Einrichtung — sondern in dem außerordentlichen Dispersionsvermögen des Instruments.

Wir wollen unter diesem Gesichtspunkt einmal das Spektrum mit denen vergleichen, von welchen Millikan und Bowen in einer ihrer Veröffentlichungen (a. a. O., S. 27—30) vergrößerte Wiedergaben bringen. Auf diesen Figuren kann man ohne Mühe die Dispersionen messen (Entfernung einer Linie von dem durch das Gitter erzeugten Reflexionsfleck), die in der nachstehenden Tabelle zu denen in Beziehung gesetzt worden, die bei gleichen Wellenlängen in unserem Instrument erzielt worden sind:

	Linie $\lambda = 500$ Å	Linie $\lambda = 200$ Å
Millikanscher Spektrograph 550-Linien-Gitter Fokaldistanz 855 mm	gegen 17,5 mm	7,2 mm
J. Thibaudscher Spektrograph 200-Linien-Gitter Distanz 134 mm	12,5 mm	7,2 mm

Hieraus erhellt die bemerkenswerte Eigenschaft des Tangentengitters, von der im ersten Abschnitt ausführlich die Rede war: der beschriebene Apparat beweist mit einem Gitter von halb so vielen Linien wie das der amerikanischen Verfasser und bei einer sechsmal kleineren Fokaldistanz seine Überlegenheit bei allen Wellenlängen unter 200 Å. (Bei den mit einem Rowlandschen Gitter und mit Schumann-Platten unternommenen Versuchen erhielt ich bei einer Fokaldistanz von 130 mm auf der Platte die Linie 200 Å bei 13 mm).

Man kann danach die beträchtlichen Dispersionen beurteilen, die zu erwarten sind, wenn man Gitter zu 1100 Linien pro Millimeter verwendet analog denen, welche ich bei den Untersuchungen über das Zwischengebiet benutze, wovon jetzt die Rede sein soll.

Wie bereits Prof. Lyman in einer Schrift an die American Physical Society[1]), die unter Bezugnahme auf unsere Arbeiten erschien, betonte, muß sich die Verwendung des Tangentengitters als besonders wertvoll erweisen für das Studium der Funkenspektren im äußersten Ultraviolett. Wir werden noch sehen, daß sie nicht minder wertvoll ist für die Ausdehnung der Röntgenspektren nach dem sichtbaren Gebiet zu.

III. Teil.

Ausdehnung des Röntgenspektrums nach dem Ultraviolett hin. Spektrographische Verbindung der beiden Gebiete.

Bis jetzt haben wir uns mit den Spektren kondensierter Funken beschäftigt, das heißt mit solchen, die von freien Atomen, welche keine Oberflächenelektronen mehr besitzen, emittiert werden und die aus diesem Grund sehr zahlreiche Linien liefern.

Die Spektren, von denen nun die Rede sein wird, werden durch ganz andere Umstände hervorgerufen, nämlich durch Bombardierung einer Antikathode mit verhältnismäßig langsamen Elektronen unter Spannungen, die 1000 Volt kaum übersteigen. In diesem Fall handelt es sich um reine Röntgenspektra, die von einem normalen Atom ausgehen. Es steht daher zu erwarten, daß sie im Gegensatz zu den Funkenspektren eine beschränktere Anzahl Linien aufweisen werden.

1) Millikan und Bowen, Phys. Rev. **23**, 1, 1924.

1) Chicagoer Zusammenkunft. Proc. Americ. Phys. Soc., Februar 1927.

Die Ausdehnung des Röntgenstrahlengebietes nach dem Ultraviolett hin erfordert vor allen Dingen ein Arbeiten im Hochvakuum. Zu dieser Schwierigkeit gesellt sich noch eine weitere: wenn man zur Beugung Kristalle verwendet, so ist eine Wellenspektrographie bei 50 Å nur möglich unter Benutzung besonders groß dimensionierter Raumgitter. Auf diese Weise kam man dahin, Fettsäurepräparate zu benutzen, welche auf einer flachen Unterlage gleichmäßig ausgebreitet angewandt wurden. Zuerst registrierte Thoraeus[1]) bei Verwendung von Palmitin- und Laurostearinsäuren L-Linien über 20 Å hinaus, dann erhielt Dauvillier[2]) unter Benutzung von Honigsteinsäure verschiedene Linien, vor allem $K\alpha$ des Kohlenstoffs und des Bors. In der Praxis zeigen diese Methoden, deren Prinzip ausgezeichnet ist, einen schweren Übelstand: sie erfordern ein Eindringen der Strahlung ins Innere des Kristalls, wobei sich verschiedene Schwierigkeiten einstellen, die, wie wir noch aufzeigen werden, wahrscheinlich auf die Existenz eines merklichen Brechungsquotienten zurückzuführen sind.

Das tangentiell unter totalem Reflexionswinkel verwendete Liniengitter behebt diese Schwierigkeiten und ist deshalb besonders geeignet die Verbindung des Röntgenstrahlengebietes mit dem ultravioletten Spektralbereich zu vollziehen[3]).

1. Der Vakuum-Spektrograph[4]).

Das bei diesen Forschungen benutzte Instrument beruht auf einem ähnlichen Prinzip wie der für die Untersuchungen im äußersten Ultraviolett erdachte und im zweiten Teil beschriebene Spektrograph. Jedoch sind hierbei eine gewisse Anzahl von Verbesserungen eingeführt worden, so daß jetzt das endgültige Modell eines Tangentengitter-Spektrographen im Vakuum vorliegt.

Die zylindrische Röhre AA, welche die dichte Umhüllung darstellt, ist jetzt 60 cm lang und hat 18 cm Durchmesser. Die Skizze in Fig. 7 zeigt die Anordnung der Strahlenquelle, der beiden Visierspalten, des Gitters R und des Plattenhalters P. Ich hielt es für zweckmäßig, auf Fig. 8 die überaus einfache Einstellvorrichtung des Gitters, und zwar getrennt vom übrigen Apparat, wiederzugeben. Die Strahlen, die bereits durch den ersten fixierten Spalt hindurchgegangen sind, dringen hierauf durch den Spalt F_2 (dessen Breite durch die Trommelschraube V_1 reguliert werden kann; außerdem besteht noch die Möglichkeit einer Verschiebung in der Ebene der Spalte selbst durch die Schraube V) und gleiten dann tangentiell über die Oberfläche des kleinen Gitters R. Dieses ist an einer dreieckigen Platte befestigt, welche — durch Federn zusammengehalten — auf 5 Schrau-

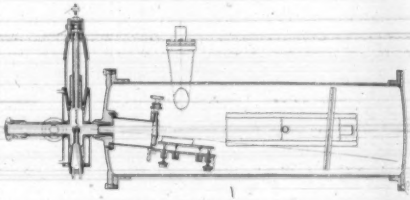


Fig. 7.

ben v_1, v_2, v_3 ruht; die letzte davon, welche mit einer graduierten Trommel versehen ist, reguliert den Einfallswinkel Θ (Fig. 1) auf das Gitter. Das Einstellen vollzieht sich — wie bereits angegeben — auf sehr einfache Art und Weise unter Beobachtung der Linien eines Quecksilberlichtbogens.

Je nach den Untersuchungen, für die der Spektrograph bestimmt ist, kann er entweder mit einer Kammer zur Erzeugung kondensierter Funken (Fig. 3) oder mit einer Röntgenröhre (Fig. 7) ausgestattet werden.

Bei unseren Studien über die weichen Röntgenstrahlen bestand die benutzte Strahlenquelle aus einer Metallröhre (Fig. 9), die besonders kräftig gebaut ist. Sie gehört zur Gattung der Glühkathodenröhren und ist mit einer wassergekühlten, auswechselbaren Anode versehen. Auch um den Röhrenkörper zirkuliert Wasser, wodurch die konischen Verbindungsstücke gekühlt werden. Ein eingeschliffener Glasdoppelkonus (aa) isoliert die Kathode, während die Antikathode geerdet ist. Ein eingeschliffenes, konisches Ansatzstück aus Metall (b) dient zur Einfügung der Pumpröhrenöffnung, ein zweites ebensolches (c) ermöglicht die Verbindung der Röhre mit dem Spektrographen; hier hindurch treten auch die Strahlen aus der Röhre aus. Alle diese Ansatzstücke, die rasch und mühelos abgenommen werden können, werden ausschließlich mit Vakuumfett abgedichtet. Fig. 10 zeigt den zusammengesetzten Spektrographen, an des-

1) Thoraeus, Phil. Mag., Februar 1926.

2) Dauvillier, Journal de Physique **8**, 1, 1927.

3) Bei dieser knappen Darlegung zitiere ich nicht alle die zahlreichen Versuche, die zwar zur Erforschung der langwelligen Röntgenstrahlung angestellt wurden, jedoch nicht eigentlich auf spektrographischen Grundlagen beruhten, indem sie teils den photoelektrischen Effekt, Ionisation benutzten, wie etwa die Versuche der amerikanischen Verfasser (Foote und Mohler, Richardson und Bazzoni, Dadourian, Hughes, Kurth usw.) oder auch die Holwecks.

4) Ch. Beaudouin, Konstrukteur, 31 Rue Lhomond, Paris (Ve).

sen einem Ende die Röntgenstrahlenröhre angebracht ist.

Die Evakuierung des Apparates wird mit Hilfe einer Molekularpumpe durchgeführt, welche unter dem Hahn bei A (Fig. 10) an einer plangeschliffenen Scheibe befestigt wird und die einerseits das Vakuum direkt in dem Umhüllungsgefäß des Spektrographen, andrerseits aber auch

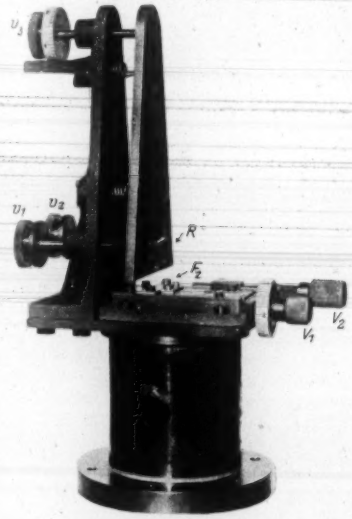


Fig. 8.

in der Röntgenstrahlenröhre aufrecht erhält, und zwar in letzterem Falle unter Zuhilfenahme einer kräftigen, seitlich angebrachten Bleikanalführung. In weniger als zehn Minuten ist — wenn vom Atmosphärendruck ausgegangen wird — das notwendige Vakuum erreicht.

Es ist hier zu bemerken, daß zwischen Antikathode und Gitter die Abgrenzung des Bündels der brauchbaren Strahlen allein durch die beiden verstellbaren Spalten geschieht, so daß sich jenen auf ihrer Bahn bis zur Platte keinerlei materieller Schirm in den Weg stellt. Das Fehlen jeglichen Schirmes, dessen Absorptionsvermögen die Intensität vermindern würde, stellt ein weiteres, sehr wichtiges Charakteristikum meines Spektrographen dar.

Die Röhre wird bei konstanter Spannung durch eine Dynamomaschine mit einer Stromstärke von 50—120 MA gespeist. Alle Spektren werden unter ziemlich niedriger Spannung — etwa zwischen 900 und 1100 Volt — erzielt.

Die auf die Einstellvorrichtung montierten Plangitter sind stets aus Glas, dessen Überlegenheit über das Spiegelmetall in bezug auf das Reflexionsvermögen bei den weichen Röntgenstrahlen wir bereits erkannt haben[1]).

Ich habe zuerst dasselbe 200-Linien-Gitter benutzt, das ich bei meinen vorhergehenden Untersuchungen im Ultraviolett verwendet hatte und welches mir bei einer Expositionsdauer von zehn Minuten vier Ordnungen der $K\alpha$-Linie des Kohlenstoffs ($\lambda = 44{,}9$ Å) lieferte, und zwar bei einer Dispersion von 12,6 mm für die erste und von 19 mm für die zweite Ordnung; der Abstand Platte—Gitter betrug hierbei 40 cm[2]).

Jetzt verwende ich Gitterfragmente von kleinen Ausmaßen, die von Prof. R.-W. Wood hergestellt worden sind. Ihre erstaunlich gut gearbeitete Oberfläche weist 1180 Linien pro Millimeter auf. Bei Verwendung in meinem Apparat unter Tangentialeinfall liefern sie sehr schöne

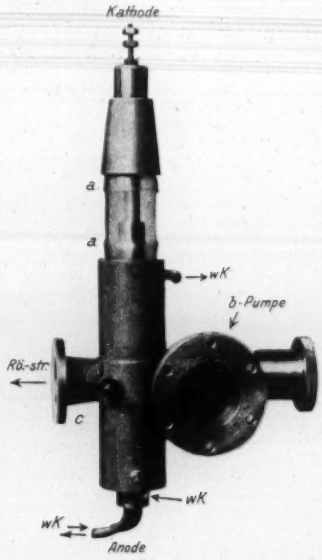


Fig. 9.

Spektra mit beträchtlicher Dispersion[3]). Die Ordnungen 1, 2 und 3 der $K\alpha$-Linie des Kohlen-

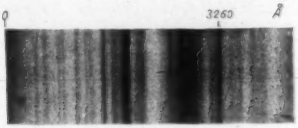
1) Journal de Physique **8**, 21, 1927.

2) Siehe die Wiedergabe dieses Spektrums in: Journal de Physique **8**, 448, 1927.

3) Bei den optischen Einstellungen des Tangentengitters werden die sichtbaren Linien erster Ordnung des Quecksilberlichtbogens fast unter einem rechten Winkel zu dem Einfallsbündel gebeugt.

Tafel II.

Funkenspektrum des Kupfers — Äußerstes Ultraviolett — 200-Linien-Gitter



a) Emissionspektra des Zwischengebietes (1180-Linien-Gitter)

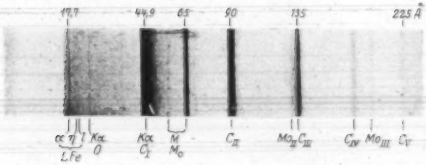


Fig. 1.

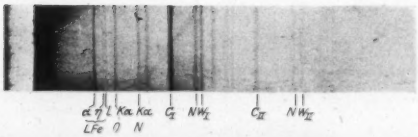


Fig. 2.

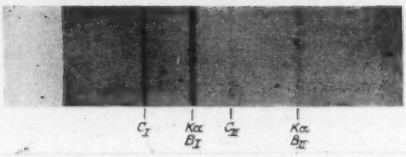


Fig. 3.

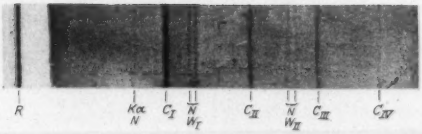
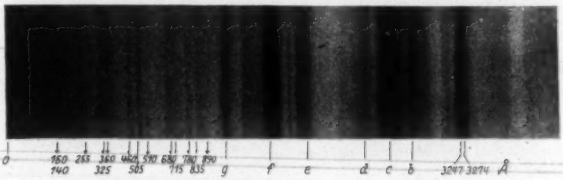


Fig. 4.

Tafel III.

Funkenspektrum von Kupfer (Gitter zu 200 Linien pro Millimeter)



b) Absorptionsspektra des Zwischengebietes

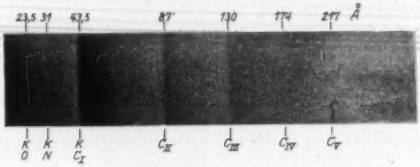


Fig. 1.
(natürliche Größe)

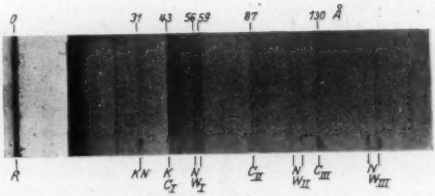


Fig. 2.
(natürliche Größe)

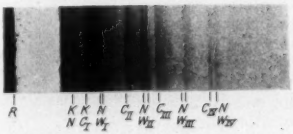


Fig. 3.
(verkleinert)

stoffs befinden sich in diesem Fall auf einer 40 cm vom Gitter entfernten Platte in einem Abstand von 33 mm, 50 mm und 63 mm von der Spur des direkten Strahlenbündels. (Siehe Fig. 1a der Taf. II.)

Trotz der bedeutenden Dispersionssteigerung bleibt die Leuchtkraft des Spektrums so beträchtlich, daß wir zur Registrierung der Spektren einzig und allein gewöhnliche photographische Platten („Aviator-Crumière") verwenden und keine Schumann-Platten. Unter diesen Bedingungen ist in gewissen Fällen das Kohlenstoffspektrum in fünf Minuten (Abstand Gitter—Platte: 40 cm) photographiert worden, und dies bei Verwendung von nur 10 Watt in der Röhre.

Die Glühkathode ist durch einen Draht oder ein dünnes Blättchen aus Thorium, Platin, Wolfram, Tantal, Molybdän gebildet, oder mit Oxyden (Baryum, Strontium) bedeckt.

Die Antikathode besteht aus Eisen: die Erzeugung der charakteristischen Spektren wird erreicht durch die Bombardierung mit Elektronen — unter 1000 Volt Spannung — eines Niederschlags des zu untersuchenden Elements, der auf dieser Antikathode durch die während der Exposition sich vollziehende langsame Destillation

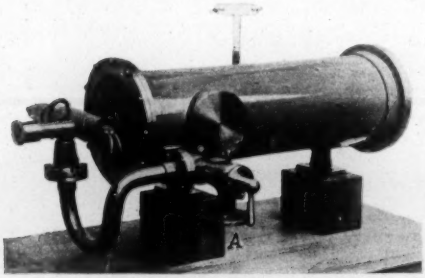


Fig. 10.

des Kathodenfadens gebildet wird. In einigen Fällen wurde ein Metallblättchen (Gold, Platin) direkt an der Eisenkathode angebracht.

Die sehr leicht auftretende $K\alpha$-Linie des Kohlenstoffs (Fig. 1, 2, 3, 4) rührt von der Bildung eines am Brennfleck der Antikathode sich bildenden, sehr dünnen Kohlenstoffniederschlags her, der auf den Zerfall der organischen Fettdämpfe zurückzuführen ist. Es besteht jedoch die Möglichkeit, Spektra zu erzielen, in denen die Kohlenstofflinie fehlt, wenn man nämlich Sorge trägt, während der Exposition genügende Mengen Kathodenmetall zu destillieren, um fortwährend den Kohlenstoffniederschlag zu überdecken, der sich eventuell bilden könnte.

Die ziemlich häufig auftretende, wenngleich schwache $K\alpha$-Linie des Sauerstoffs (Fig. 1 und 2 auf Taf. II) rührt von geringen Oxydmengen her, die sich auf der Antikathode bilden.

Schließlich scheint noch die $K\alpha$-Linie des Stickstoffs (Fig. 2 und 4 auf Taf. II), die mitunter sehr intensiv auftritt, mit einer leichten Druckerhöhung im Apparat als Folge geringer Undichtigkeit verbunden zu sein. (Bildung von WN_2 auf der Antikathode).

2. Vom Atom emittierte langwellige Röntgenspektra.

a) Charakteristische Emissionsspektra.

Taf. II zeigt einige Wiedergaben von Originalplatten[1]); diese wurden auf besondere Art und Weise erhalten, nämlich durch Photographieren der durch einen Spiegel kräftig beleuchteten Originalplatte unter geeignetem Reflexionswinkel. Bei diesem Verfahren gewinnen die Linien an Kontrast, aber leider werden alle Flecken auf der Plattenoberfläche gleichfalls verstärkt.

Wie man feststellen kann, ist das allgemeine Aussehen der Spektren in jeder Hinsicht demder gewöhnlichen Röntgenspektren ähnlich: wenig zahlreiche Linien, Einfachheit im ganzen — also vollkommen anders als die Funkenspektren mit ihren vielen Linien (siehe den 2. Teil). Zu erwähnen ist noch das fast gänzliche Fehlen einer „kontinuierlichen Strahlung" bei diesen Spektren.

Alle Spektren sind bei 39,6 cm Abstand zwischen Platte und Gitter aufgenommen worden.

Das Spektrum Nr. 1 (Taf. II) zeigt die Emission L des Eisens der Antikathode und M des Molybdäns (Molybdän-Kathode). Das Spektrum Nr. 3 zeigt die $K\alpha$-Linie des Bors. Die Spektren Nr. 2 und 4 endlich stellen die $K\alpha$-Linie des Stickstoffs und das N-Dublett des Wolframs dar. Dieses letzte ist auch in 3 oder 4 Ordnungen auf unseren Spektren (Taf. III) sichtbar.

Die Bestimmung der zur Berechnung der Wellenlängen notwendigen Konstanten (Abstand D Gitter—Platte, Komplement Θ des Einfallswinkels) wird so vorgenommen, daß man das Spektrum in zwei verschiedenen Stellungen photographiert, deren Zwischenentfernung genau bekannt ist. Die gute Übereinstimmung der für die Wellenlänge einer und derselben Linie erhaltenen Werte, die in ihren aufeinander folgenden Ordnungen gemessen worden ist, ermöglicht die Abschätzung der Genauigkeit dieser Bestimmung von D und Θ.

1) Zahlreiche Wiedergaben von Spektren findet man in: J. Thibaud und Soltan, Journal de Physique **8**, 484, 1927.

Tabelle I[1]).

Niederfrequenz-Emissionslinien.

		Wellenlänge in Ångström	Wellenlänge in Elektronen-Volt	ν/R	Ursprung
K-Reihe	$K\alpha$ Sauerstoff	23,8	518	38,2	
	Stickstoff	31,8	388	28,6	$K\alpha$
	Kohlenstoff	44,9	275	20,3	
	Bor	68,0	181,4	13,4	
L-Reihe	$L\alpha$	17,7	697	51,4	
	$L\eta$ Eisen	19,6	630	46,5	L
	$L\beta$	20,1	614	45,3	
M-Reihe	Molybdän	95,0	130	14,6	$M_V - N_{II-III}$
		54,9	225	16,6	$M_{IV-V} - N_{IV-V}$
N-Reihe (Dubletts)	Tantal $Z = 73$	58,3	212	15,6	$N_{IV} - O$
		61,4	201	14,8	$N_V - O$
	Wolfram $Z = 74$	56,0	220	16,3	$N_{IV} - O$
		59,1	209	15,4	$N_V - O$
	Platin $Z = 78$	48,0	257	18,9	$N_{IV} - O$
		51,0	242	17,8	$N_V - O$
	Gold $Z = 79$	46,8	264	19,5	$N_{IV} - O$
		49,4	250	18,4	$N_V - O$

Tabelle I enthält die Gesamtheit unserer Wellenlängenmessungen und die Energie der Linien in Elektronen-Volt und in ν/R. Die Gitterkonstante, die bei unseren Messungen als Referenzgröße dient, beträgt $d = 8477$ Å (mit Hilfe der Linie $\lambda = 5461$ Å des Quecksilberlichtbogens gemessen[2]).

Die angegebenen Werte stellen den Durchschnitt der Messungen einer großen Anzahl von Platten dar. Die Fehlerbestimmung erbringt den Nachweis, daß diese Wellenlängen eine Unsicherheit von höchstens 0,5 Proz. enthalten.

Diese Ergebnisse können bearbeitet werden zur Bestimmung der Energieniveaus:

1. K-Reihe — Niveau L_{II-III}. Wenn wir in ein Moseleysches Diagramm die Werte von $\sqrt{\nu/R}$ für die von uns gemessenen $K\alpha$-Linien der Elemente Bor, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, sowie für die von Thoraeus und Siegbahn[3]) gemessene $K\alpha$-Linie des Fluors ($\lambda = 18{,}37$ Å oder 671,8 Volt) eintragen, so liegen die entsprechenden Punkte genau auf einer Geraden[4]). Da wir andrerseits die Energie der K-Absorptionslinie dieser Elemente kennen, sind wir in der Lage, die Energie des Niveaus L_{II-III} zu bestimmen. Hierzu benutzen wir als K-Niveau-Potentiale die von Holweck[1]) angegebenen Werte, die übrigens mit den von mir gefundenen übereinstimmen (siehe nächsten Abschnitt). Unter diesen Bedingungen errechnet man für das Niveau L_{II-III} die in Tabelle II aufgeführten Energien.

Tabelle II.

Niveau L_{II-III}

Element	Energie (Volt)	λ in Å
Bor $Z = 5$	$192 - 181{,}4 = 10{,}6$	116
Kohlenstoff $Z = 6$	$282 - 275 = 7$	176
Stickstoff $Z = 7$	$397 - 388 = 9$	137
Sauerstoff $Z = 8$	$528 - 518 = 10$	123
Fluor $Z = 9$	$684 - 671{,}8 = 12{,}2$	101

Wenn wir vom Bor absehen, so variieren die errechneten Energien regelmäßig mit der Atomzahl Z. Trägt man die Quadratwurzeln der Energien des Niveaus L der Elemente Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Fluor in ein Moseleysches Diagramm ein, so liegen sie auf einer Geraden[2]), welche die kurz vorher bestimmte Moseleysche Gerade für dieses Niveau (vgl. Holweck, a. a. O.) bei den Elementen, deren Atomzahl 10 übersteigt, in der Gegend des Neon ($Z = 10$) schneiden würde.

1) Vgl. Thibaud und Soltan, Journal de Physique, Dezember 1927.

2) So nämlich, daß die Messungen der Wellenlänge des Zwischengebietes direkt mit der Wellenlänge der Linie $\lambda = 5461$ Å in Beziehung gesetzt werden.

3) Arkiv f. Mat. Astr. och Fysik **18**, 1, 1925.

4) Thibaud und Soltan, Journal de Physique, a. a. O. S. 487, Fig. 1.

1) Conférences-Rapports (Presses Universitaires) 1927.

2) Siehe Journal de Physique **8**, 488, 1927, Fig. 2.

Die Moseleysche Kurve erleidet demnach eine Richtungsänderung in der Nähe dieses Elementes, wie das Kossel[1]) vorausgesehen hat. Tatsächlich beginnt die M-Schicht erst beim Neon sich zu bilden: unterhalb dieses Elementes befinden sich die L-Niveaus beim normalen Atom (Valenzelektronen) ganz an der Oberfläche, und wir messen infolgedessen nur die Ionisationspotentiale dieser L-Schicht.

Das Bor bildet hier eine Ausnahme: ohne Zweifel rührt das daher, daß der von Holweck für das K-Niveau dieses Elementes (192 Volt) angegebene Wert zu hoch gegriffen ist. Nach unseren Werten hat es den Anschein, als liege dieses K-Niveau eher bei 187,6 Volt.

II. L-Reihe. Beobachtet beim Eisen ($L\alpha$, η, l). Übereinstimmung mit den früher von Thoraeus[2]) vorgenommenen Bestimmungen, der (bei Benutzung eines Kristalls) angab: $L\alpha = 17{,}58$ Å, $L\eta = 19{,}65$ Å; $Ll = 20{,}12$ Å.

III. M-Reihe. Zwei Linien dieser Reihe sind von uns im Molybdänspektrum beobachtet worden: die eine $\lambda = 65$ Å (190 Volt), intensiv, die andere $\lambda = 54{,}9$ Å (225 Volt), schwach. Es ist übrigens vorauszusehen, daß beim Molybdän sich die M-Reihe auf eine geringere Anzahl Linien reduzieren wird. Die intensivsten M-Linien (α, β), die bei den schweren Elementen beobachtet wurden, erscheinen tatsächlich nur bei den seltenen Erden, wobei bereits die Niveaus N_{VI-VII} besetzt werden.

Die Linie $\lambda = 65$ Å rührt von einem Übergang M_V—N_{II-III} her (nach der Tabelle von Bohr und Coster[3]) erhält man numerisch $M_V - N_{II-III} = 233{,}4 - 40{,}7 = 192{,}7$ Volt). Sie stellt — für das Element Nr. 42 — eine entfernte Fortsetzung der M_1N_5-Linien dar, wie sie von Hjalmar[4]) bei den schweren Elementen (M_1N_5: Uranium $\lambda = 4{,}929$ Å; Thorium $\lambda = 5{,}245$ Å; Wismut $\lambda = 6{,}498$ Å; Blei $\lambda = 6{,}727$ Å; Iridium $\lambda = 8{,}012$ Å) und von Thoraeus[5]) beim Wolfram (M_1N_5: $\lambda = 8{,}882$ Å) beobachtet wurden. Auf einem Moseleyschen Diagramm liegt unser Wert von ν/R, der $MMo = 65$ Å entspricht, genau auf der Verlängerung der Geraden, die durch die von Hjalmar und Thoraeus für die schweren Elemente erhaltenen Punkte geht.

Die Linie $\lambda = 54{,}9$ Å wäre M_V—N_{IV-V}. Nach dem Auswahlprinzip wäre diese Linie von schwacher Intensität auszuschließen.

IV. N-Reihe. Bei den schweren Elementen tritt ein feines N-Dublett auf: Tantal ($Z = 73$), Wolfram ($Z = 74$), Platin ($Z = 78$), Gold ($Z = 79$) (Thibaud und Soltan, a. a. O.). Es handelt sich hierbei um ein regelmäßiges Dublett ($\Delta\lambda = 3$ Å), dessen intensivste Komponente diejenige von größter Wellenlänge ist. Wenn man nach dem Ursprung dieses Dubletts forscht, so findet man auf Grund der Angaben der Hochfrequenzspektrographie zumindest zahlenmäßig eine gute Übereinstimmung mit den Übergängen N_{IV}—N_{VI-VII} einerseits und N_V—N_{VI-VII} andrerseits, wie aus Tabelle III hervorgeht, die nach den Angaben von Bohr und Coster (a. a. O.) zusammengestellt worden ist.

Tabelle III.

	Niveaus (in Volt)			Dublett	
	N_V	N_{IV}	N_{VI-VII}	berechnet	gemessen
Ta	233,4		33,9	199,5	201,0
		244,3		210,4	211,6
W	241,3		33,9	207,6	208,8
		253,8		219,9	220,3
Pt	314,8		70,6	244,2	241,9
		332,5		261,9	257,0
Au	339,2		86,8	252,4	249,8
		358,2		271,4	263,6

Dies überrascht um so mehr, da die Theorie keinen Übergang innerhalb eines und desselben Niveaus vorsieht. Man könnte vielmehr vermuten, das bei der gewöhnlichen Klassifizierung mit N_{VI-VII} bezeichnete Niveau sei in Wirklichkeit bereits ein O-Niveau. Doch ist diese Annahme ziemlich hypothetisch, und die von verschiedenen Verfassern (Bohr und Coster, Hjalmar, Nishina, Van der Tunk) mit Hilfe der

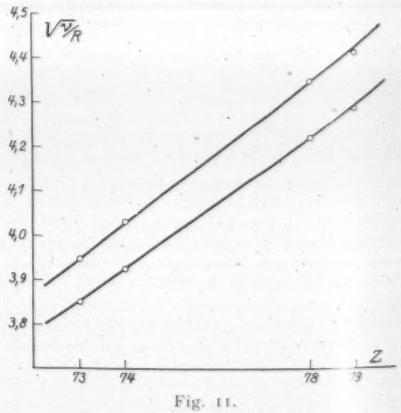


Fig. 11.

1) Zeitschr. f. Phys. **2**, 470, 1920.
2) Phil. Mag. **50**, 312, 1926.
3) Zeitschr. f. Phys. **12**, 342, 1923.
4) Zeitschr. f. Phys. **15**, 65, 1923.
5) Zeitschr. f. Phys. **26**, 396, 1924.

Hochfrequenzspektrographie für die Niederfrequenzniveaus errechneten Energien gehen noch viel zu sehr auseinander, als daß man eindeutig behaupten könnte, der Ursprung unseres Dubletts sei das Niveau N_{VI-VII}, und nicht das Niveau O_{II-III}. Fig. 11 zeigt die Regelmäßigkeit, mit der das Dublett sich mit der Ordnungszahl verändert.

Dieses Dublett ist verhältnismäßig intensiv: und es überrascht nicht, wenn man eine bedeutende Beteiligung der N-Schicht der schweren Atome feststellt, wenn man sich klar macht, daß beim Wolfram beispielsweise 32 von den 74 Elektronen, die das Element aufweist, zu diesem N-Niveau gehören.

b) Kontinuierliches Spektrum. K-Absorptionsgrenzen des Kohlenstoffs, Stickstoffs und Sauerstoffs.

Bei den eben behandelten Forschungen haben wir zahlreiche Linienspektra photographiert, die den K-Reihen der leichten oder den M-, N-, O-Reihen der schwereren Elemente angehören, jedoch ohne je die Emission einer allgemeinen Strahlung (eines „kontinuierlichen Grundes") zu beobachten, deren Intensität den charakteristischen Linien gegenüber irgendwie bemerkenswert gewesen wäre.

Es ist mir jedoch kürzlich gelungen[1]), unter Verwendung von Antikathoden mit hohem Atomgewicht und bei Einwirkung eines starken elektrischen Stromes (100—150 MA bei 1000 Volt Spannung an der Antikathode) die Emission einer allgemeinen Strahlung festzustellen, deren Eigenschaften sich in vieler Hinsicht denen des kontinuierlichen Grundes bei gewöhnlichen Röntgenspektren nähern.

Trotzdem bleiben die genauen Bedingungen, unter denen sich diese Emission bei den Antikathodenatomen abspielt, noch in Dunkel gehüllt: es gibt Fälle, wo man selbst bei Verwendung eines Schwermetallniederschlags (Thorium, Wolfram) auf der Antikathode nur das charakteristische Linienspektrum beobachtet ohne die Spur einer allgemeinen Strahlung. Es hat den Anschein, als entstehe der kontinuierliche Grund nur dann, wenn der auf der Antikathode erzeugte Emissionsniederschlag von genügender Dichte ist.

Der in meinen Spektren zwischen 15 Å und 250 Å photographierte kontinuierliche Grund zeigt keinen einheitlichen Intensitätsverlauf, er ist vielmehr von einer Reihe schöner Linien mit scharfen Kanten nach der Seite der zunehmenden Frequenzen hin durchzogen, wie man auf den Figuren der Taf. III sehen kann. Hieraus geht hervor, daß die Absorption auf diskontinuierliche Weise variiert und jedesmal dann schroff einsetzt, wenn die Frequenz der kontinuierlichen Strahlung die Frequenz einer dieser Atomabsorptionsgrenzen der auf dem Weg des Strahlenbündels vorhandenen Elemente erreicht. Der Absorptionsvorgang bei sehr weichen Röntgenstrahlen ist daher genau identisch mit dem der diskontinuierlichen Absorption bei gewöhnlichen Röntgenstrahlen; infolgedessen sind die Spektren ihrem Aussehen nach gleich, und man sieht, unsere Absorptionsspektren sind den im Hochfrequenzgebiet erhaltenen ganz ähnlich. Ein Unterschied liegt jedoch vor: bei unseren Versuchen stellte sich nämlich die Absorption schon bei viel geringerer Zahl absorbierender Atome ein als im gewöhnlichen Röntgengebiet.

Wir haben die K-Grenzen des Kohlenstoffs (organischer Fettdampf aus den Schliffen), Stickstoffs und Sauerstoffs unterschieden; die Intensitäten der einzelnen Absorptionslinien dieser Elemente stehen im selben Verhältnis zueinander wie die Intensitäten der entsprechenden charakteristischen $K\alpha$-Linien auf den Abbildungen (Abschnitt a, Taf. II): die K-Grenze des Kohlenstoffs ist am intensivsten, dann folgt die des Stickstoffs, schließlich die des Sauerstoffs. Man kann leicht fünf Ordnungen der Kohlenstofflinie feststellen.

Ich habe bei diesen Absorptionsgrenzen keine Feinstruktur beobachtet, was mit der Vermutung übereinstimmt, es bestehe nur ein einziges K-Niveau, aber auf gewissen Platten scheinen die drei K-Linien (von C, N und O) an ihrer Hochfrequenzkante durch eine weiße Linie abgegrenzt zu sein. Hier liegt zweifellos ein Linienabsorptionsphänomen vor ähnlich jenem, welches bei gewissen L-Linien, beispielsweise bei den schwereren Elementen, bereits beobachtet wurde (Nishina, Coster). Messungen mit dem Mikrophotometer bestätigen das Vorhandensein dieser weißen Linien.

Die Registrierung des kontinuierlichen Spektrums ermöglicht es, die Wellenlänge der Absorptionskanten in absoluten Werten zu bestimmen. Tabelle IV enthält die Ergebnisse der Messungen an den Kanten (und nicht der weißen Linie, die um Bruchteile eines Ångströms davon abweicht).

Tabelle IV.

	λ (Å)	Volt	ν/R
Kohlenstoff $Z = 6$	43,5	284	21,0
Stickstoff $Z = 7$	31,1	397	29,3
Sauerstoff $Z = 8$	23,5	524	38,7

[1]) J. Thibaud, C. r. **186**, 308, 1928. — Nature, 3. März 1928.

Die Ergebnisse stimmen gut mit den von Holweck (a. a. O.) mittels der Ionisationsmethode erzielten überein.

Schließlich zeigen diese Absorptionslinienspektren — die ersten Photographien im Zwischengebiet — noch charakteristische Emissionslinien außer den Absorptionslinien, wie etwa das N-Dublett des Wolframs (in drei Ordnungen sichtbar auf Taf. III).

Brechungsquotient der weichen Röntgenstrahlen.

Vergleichung der Liniengitter- und der Drehkristallmethoden.

Da die Spektrographie der Röntgenstrahlen bis jetzt einzig und allein auf der Verwendung des Kristallgitters beruhte, benutzten bisher alle Verfasser, welche den Versuch einer Ausdehnung des Röntgenspektrums nach dem Ultraviolett hin unternommen haben, Kristallsubstanzen mit großen Gitterdimensionen, wie etwa auf einer flachen Unterlage gleichmäßig ausgebreitete Schichten aus Fettsäurepräparaten. Interessant ist die Gegenüberstellung der mit der neuen Liniengittermethode erzielten Ergebnisse und der mit Hilfe von Kristallen erhaltenen Resultate. In Tabelle V haben wir diejenigen unserer Ergebnisse eingetragen, welche solchen Linien entsprechen, die bereits unter Verwendung von Kristallen teils durch Thoraeus (Laurostearinsäuregitter: $2d = 54{,}54$ Å oder Palmitinsäuregitter: $2d = 70{,}98$ Å), teils durch Dauvillier (Honigsteinsäure-Bleiseifengitter: $2d = 175$ Å) gefunden worden sind.

Tabelle V.

Linie	Wellenlänge: Liniengitter	Wellenlänge: Drehkristall	
$L\alpha$ Eisen	17,7 Å	17,58 Å	Thoraeus
$L\eta$ Eisen	19,6	19,65	Thoraeus
$L\iota$ Eisen	20,1	20,12	Thoraeus
$K\alpha$ Sauerstoff	23,8	24,8	Dauvillier
$K\alpha$ Kohlenstoff	44,9	45,5	Dauvillier
$K\alpha$ Bor	68,0	73,5	Dauvillier

Man bemerkt sofort, daß — von Versuchsfehlern abgesehen — bis zu 20 Å Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen beider Methoden besteht, aber über diese Wellenlänge hinaus sind die mit Hilfe des Kristalls erzielten Werte durchweg höher als die mit Benutzung des Gitters gemessenen. Die Divergenz $\Delta\lambda$, bis 20 Å unbedeutend, scheint von 20 bis 50 Å um 1 Å zu schwanken, um bei einer Wellenlänge von $\lambda = 68$ Å 5,5 Å zu erreichen.

I. Wir werden zeigen, daß man diese Divergenz und ihr Anwachsen bei steigender Wellenlänge erklären kann, wenn man den Brechungsquotienten der Strahlen des Zwischengebietes in der Substanz (Fettsäure) heranzieht, welche das Kristallgitter bildet. Der Einfluß des Quotienten wird tatsächlich in diesem Gebiet sehr spürbar, und man tut gut, ihn bei der Braggschen Beziehung zu berücksichtigen, von der die Berechnungen bei der Kristallmethode ausgehen.

Der Brechungsquotient μ der Röntgenstrahlen, der unterhalb der Einheit liegt, kann als Funktion der Strahlungsfrequenz ν mit Hilfe der Drude-Lorentzschen Dispersionsformel bestimmt werden:

$$\delta = 1 - \mu = \frac{e^2}{2\pi m} \sum \frac{Ni}{\nu^2 - \nu_i^2} \qquad (6)$$

$$\frac{e^2}{2\pi m} = 4{,}03 \times 10^7 \text{ V.E.S.}$$

(Ni = Zahl der Elektronen pro Volumeinheit, welche die Eigenfrequenz ν_i aufweisen). Vernachlässigt man jetzt die Eigenfrequenzen ν_i gegenüber ν, so variiert die Größe δ, die den Brechungsquotienten charakterisiert, proportional dem Quadrate der Strahlungswellenlänge.

Wenn wir nun (6) auf den Fall anwenden, daß es sich um weiche Röntgenstrahlen handelt, unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die optisch wirksamen Atome der Fettsäure einzig und allein Kohlenstoff und Sauerstoff sind, d. h. wenn wir die Rechnung unter Einsetzung der Durchschnittsatomzahl $Z = 7$ für die Atome durchführen, so erhalten wir (λ in Å ausgedrückt):

$$\delta = \frac{e^2}{2\pi m} \cdot \frac{Ni}{\nu^2} = 3{,}1 \times 10^{-6}\, \lambda^2. \qquad (7)$$

Für eine Wellenlänge $\lambda = 100$ Å erhält man also $\delta = 3{,}1 \times 10^{-2}$ (während man bei gewöhnlichen Röntgenstrahlen [$\lambda = 1$ Å] nur $\delta = 3{,}1 \times 10^{-6}$ erhält). Für den besonderen Fall der K-Linie des Bors (68 Å) ergibt sich $\delta = 1{,}44 \times 10^{-2}$. Der Einfluß des Brechungsquotienten, der bei den Röntgenstrahlen vernachlässigt werden kann, wird daher sofort bedeutend, wenn die Strahlen sehr weich werden.

Im Innern des Atomsystems (mit dem Quotienten $\mu < 1$), welches das Gitter darstellt, wirkt die Brechung wie ein Zunehmen der Gitterdistanz D. Die Braggsche Formel muß daher durch eine noch verbesserte Formel[1]) ersetzt werden, nämlich

$$n\lambda = 2D \sin\Theta \left(1 - \frac{4\delta D^2}{n\lambda^2}\right). \qquad (8)$$

Das ist die Formel, die bei der Erforschung des

1) Siehe Siegbahn, Journal de Physique 6, 228, 1925.

Zwischengebietes unter Zuhilfenahme von Kristallen anzuwenden wäre, wenn man von vornherein die Dispersionskurve des Kristalls, das heißt die Funktion $\delta = f(\lambda)$ kennen würde.

Einen experimentellen Wert für den Brechungsquotienten des Bleimelissats können wir mit Hilfe der Vergleichstabelle der nach den zwei Methoden gemessenen Wellenlängen erhalten.

Ist λ_D die scheinbare Wellenlänge, die man mit Benutzung der gewöhnlichen Braggschen Beziehung für eine Strahlung von der Wellenlänge λ errechnen würde, die selektiv unter dem Winkel Θ durch einen Kristall mit der Konstante D (tatsächliche mit Hilfe von harten Röntgenstrahlen gemessene Gitterdistanz) reflektiert wird, so gilt nach (3) für die erste Ordnung:

$$1 - \frac{4\delta}{\lambda^2} D = \frac{\lambda}{2D \sin\Theta} = \frac{\lambda}{\lambda_D} \qquad (9)$$

Wenden wir diese Formel auf die K-Linie des Bors an, für die Dauvillier eine „scheinbare" Wellenlänge $\lambda_D = 73{,}5$ Å bestimmt, während wir die absolute Wellenlänge $\lambda = 68{,}0$ Å beobachten, so erhalten wir (da $D = 87{,}5$ Å ist):

$$\delta = 2{,}44 \times 10^{-6} \lambda^2. \qquad (10)$$

Dies ist das Dispersionsgesetz der Honigsteinsäure für weiche Röntgenstrahlen. Mit der theoretisch bestimmten Drudeschen Beziehung stimmt diese Formel gut überein.

Für die K-Linie des Bors ergibt sich nach (10):

$$\delta_{\text{Bor}} = 1{,}13 \times 10^{-2}\ ^1).$$

II. Wir haben im vorhergehenden den Einfluß der Eigenfrequenzen ν_i der Atomresonatoren vernachlässigt. Man kann unter Anwendung von Dispersionsformeln, die den Tatsachen besser gerecht werden als die Formel (6) — etwa die von Kallmann und Mark[2]) vorgeschlagenen — den Nachweis führen[3]), daß das Auftreten der Eigenperioden der Resonatoren in keiner Weise die Größenordnung des Brechungsquotienten, wie wir ihn eben bestimmt haben, modifiziert.

III. Schließlich, die Aufnahmen von Thoraeus und besonders von Dauvillier zeigen eine Verbreiterung der Linien des Zwischengebietes, wenn ihre Wellenlänge zunimmt, so daß über 20 Å hinaus die flau und diffus gewordenen Linien eine Breite von mehreren Ångström einnehmen.

Eine ähnliche Wirkung haben wir mit dem Liniengitter nicht beobachtet: die Linien bleiben scharf, sie weisen zwar Schwankungen in der Breite auf, die vielleicht auf das Vorhandensein einer Feinstruktur zurückzuführen ist, nie jedoch variieren sie in kontinuierlichem Maße mit der Wellenlänge, wie wir bereits gezeigt haben[1]). Die Breite einer Linie erreicht in keinem Fall 1 Å.

Es handelt sich nun darum, den Ursprung des diffusen Aussehens des Spektrums zu finden, der offenbar auf die Struktur des Kristallgitters selbst zurückgeführt werden muß. Tatsächlich beteiligt sich infolge der außerordentlich großen Leichtigkeit, mit der die Strahlen des Zwischengebietes absorbiert werden, nur eine sehr kleine Anzahl von Gitterebenen an der Beugung, und dies allein würde schon hinreichen, die geringe Schärfe der Linien zu erklären. Aber es kommt noch ein weiterer Grund hinzu, weshalb das Kristallgitter keine feinen Linien erzeugen kann: wie aus den experimentellen Untersuchungen Ehrenbergs und Marks[2]), sowie auch aus einer bereits früher von Ewald[3]) aufgestellten Theorie hervorgeht, sind die verschiedenen Elemente, die im Gitter in Schwingung geraten, voneinander nicht unabhängig, so daß die vom Gitter reflektierten Strahlen, selbst wenn sie monochromatisch sind, eine gewisse Winkelbreite $\Delta\Theta$ aufweisen. Diese hängt mit dem Brechungsquotienten $\mu = 1 - \delta$ der Substanz folgendermaßen zusammen:

$$\Delta\Theta = \frac{4\delta}{\sin 2\Theta} \text{ oder } \Delta\lambda = \lambda \frac{\Delta\Theta}{\operatorname{tg}\Theta}. \qquad (11)$$

Bei dem bereits angeführten Fall eines Honigsteinsäuregitters und bei der Borstrahlung $\lambda = 68$ Å haben wir:

$$\delta = 10^{-2}, \text{ demnach } \Delta\lambda = 7 \text{ Å}.$$

Dies ist die Größenordnung der Linienbreiten, die der Kristall liefert.

Die klassische Drehkristallmethode stößt daher auf zwei Schwierigkeiten bei der Messung von Wellenlängen über 20 Å, nämlich die Undeutlichkeit der Linie einerseits und die Ungenauigkeit der Braggschen Beziehung infolge der in Betracht kommenden Brechung. Diese zweite Schwierigkeit könnte nur durch eine Vorherbestimmung des Brechungsquotienten behoben werden.

1) In Wirklichkeit müßte man, da δ nicht mehr sehr klein ist, eher schreiben

$$n\lambda = 2D\sqrt{\mu^2 - \cos^2\Theta},$$

woraus für die $K\alpha$-Linie des Bors folgt: $\delta = 1{,}27 \times 10^{-2}$, welches Resultat von dem Annäherungswert $1{,}13 \times 10^{-2}$ wenig abweicht. Auf jeden Fall ist die Übereinstimmung bei Berücksichtigung des Drude-Lorentzschen Gesetzes besser ($\delta = 1{,}44 \times 10^{-2}$).

2) Ann. der Physik **82**, 585, 1927.

3) Thibaud und Soltan, Journal de Physique, a. a. O. S. 493.

1) J. Thibaud, C. r. **185**, 62, 1927.

2) Ehrenberg und Mark, Zeitschr. f. Phys. **42**, 807, 1926.

3) Ewald, Physik. Zeitschr. **26**, 29, 1925.

Die Benutzung des Liniengitters (welches die Wellenlängen in absoluten Werten liefert) scheint infolgedessen die gegebene Methode bei der Erforschung des Zwischengebietes.

IV. Teil.

Wir glauben, daß mit Hilfe von Spektrographen von der Art des hier beschriebenen das Studium der Strahlungen des Zwischengebietes große Fortschritte machen kann. Es ist dadurch nicht nur die Möglichkeit geschaffen, durch Ausfüllen einer Spektrallücke die Röntgenstrahlen mit den Lichtwellen zu verbinden, sondern es ist außerdem noch sehr wahrscheinlich, daß uns auf diesem Wege wichtige Eigenschaften der Niederfrequenz-Atomniveaus, vor allem derer, die sich am leichtesten durch physikalische oder chemische Einwirkungen verändern lassen, erschlossen werden können, wie etwa die magnetischen Einwirkungen auf die Elektronenbahnen. Ferner wird eine systematische Untersuchung der Brechung ihres Dispersionsgesetzes, sowie der begleitenden Absorption durchzuführen sein. Wenn man weiterhin auf Grund der Ideen Eddingtons vermuten darf, daß in den tiefern Schichten der Gestirnsmaterie die Temperatur 10 Millionen Grad erreichen kann, so müssen in der Strahlung im Innern eines Gestirns sehr häufig Strahlen von der Gattung der Röntgenstrahlen auftreten, und das Spektralmaximum muß in dem Zwischengebiet liegen, das wir hier untersuchen. Daraus erhellt ohne weiteres die Bedeutung der Erforschung dieser Strahlungen für die Astrophysik.

Jedoch scheint uns die Tangentengitter-Methode ganz allgemein anwendbar und auch in anderen Gebieten von großem Wert zu sein.

1. Gamma-Strahlen.

Die Erforschung der γ-Strahlung radioaktiver Körper, von der wir glauben, daß sie uns die wertvollsten Aufschlüsse über die Struktur der Atomkerne liefern könnte, ist gegenwärtig an einem Grenzpunkt angelangt. Wenn man zur Messung der Wellenlängen einen Drehkristall verwendet, so werden die Braggschen Winkel der selektiven Reflexion praktisch zu klein, da die Kristallgittermasche zu groß ist; tatsächlich lag die Grenzlinie[1]), die ich bei der Beugung noch scharf erhielt, schon bei $\lambda = 0{,}052$ Å (236000 Volt); es handelte sich hierbei um eine Linie des Thoriums *B*. Benutzt man den photoelektrischen Effekt der γ-Strahlen, so kann man noch weiter gehen, und auf diese Weise gelangte ich bei den Versuchen mit *Ra C* bis zu einer Strahlung von $\lambda = 0{,}005$ Å (2 280 000 Volt[1])). Aber alle Bemühungen, über diese Grenze hinaus zu kommen, scheiterten, da die γ-Strahlung beim Durchqueren der Materie nur noch einen winzigen Teil ihrer Energie in photoelektrischer Form abgab.

In dieser Hinsicht wäre die Verwendung des Tangentengitters zur Erforschung der γ-Strahlen zweifellos fruchtbringend. Jedoch kämen in diesem Fall Liniengitter nicht mehr in Frage: ich habe daher vorgeschlagen[2]), eine Kristallspaltoberfläche unter Tangentialeinfall zu benutzen. Dies ist ein von der selektiven Reflexion im Innern eines Kristalls gänzlich verschiedenes Verfahren; hier geht man von der Annahme aus, daß die einzelnen regelmäßig angeordneten Oberflächenatome der Kristallfläche ebenso wirken wie die reflektierenden Zwischenräume zwischen den Linien eines Liniengitters. Bei Verwendung eines Steinsalzkristalls würde eine γ-Strahlung von der Wellenlänge $\lambda = 1{,}4 \times 10^{-12}$ cm unter einem Winkel von einem halben Grad reflektiert werden.

Ich habe verschiedene ähnliche Versuche mit einem Steinsalzkristall unternommen, und zwar unter Benutzung eines Radiumsalzes als Strahlenquelle, dessen γ-Strahlung 80 Millicurie entsprach. Aber selbst bei einer Expositionsdauer von einer Woche erzielte ich keine Ergebnisse. Die Hauptursache dieses Mißerfolges scheint mir darin begründet zu liegen, daß es außerordentlich schwierig ist, einen Einfallswinkel zu erhalten, der gering genug ist, um Totalreflexion der γ-Strahlen auf dem Kristall hervorzurufen. Tatsächlich liegt der Brechungsquotient der γ-Strahlen sehr nahe bei 1: für eine Linie $\lambda = 10^{-3}$ Å erhält man bei Extrapolation der Formel (6): $\delta = 3 \times 10^{-12}$, das heißt, Totalreflexion tritt nur bei Strahlen ein, die auf die Kristalloberfläche unter einem Winkel auffallen, der kleiner als 0,2 Sekunden ist. Die Schwierigkeit der Einstellung ist offenbar groß, trotzdem erscheint der Versuch nicht unmöglich.

2. Elektronenbündel und De Broglie-Wellen.

Nach L. de Broglie hat man bekanntlich der Bewegung eines mit der Geschwindigkeit v bewegten Elektrons eine Welle von der Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{m_0 v}$$

zuzuordnen.

Kürzlich durchgeführte Versuche, vor allem die von Davisson und Germer, scheinen den Beweis für die Möglichkeit einer Beugung dieser

1) J. Thibaud, Thèses (Paris 1925), Annales de Physique, band 5, Januar 1926.

1) Annales de Physique, a. a. O.; Journal de Physique **6**, 82, 1925.

2) Revue d'Optique **5**, 107, 1926.

De Broglie-Wellen auf der Oberfläche eines Kristalls zu erbringen. Gewisse von diesen Verfassern beobachtete Beugungsmaxima sollen auf die Beugung der Elektronen durch eine einzige Atomschicht, die in der Art eines Liniengitters wirkt, zurückgehen. Das Elektronenbündel lassen diese Verfasser normal auf die Kristalloberfläche auffallen.

Wirkungen ähnlicher Art, nur mit viel größerer Dispersion, würden ohne Zweifel erzielt, wenn man das Bündel in fast tangentieller Richtung einfallen ließe. Da die Wellenlängen der langsamen Elektronen zugeordneten Wellen (Elektronen von siebzig Volt entspricht eine Welle von 1,5 Å, das heißt von der Ordnung $\frac{1}{4}\alpha$ des Kupfers) von derselben Größenordnung wie die Röntgenstrahlen sind, bei denen ich die Beugung mit Hilfe von Liniengittern erreicht habe, so kann man sogar die Möglichkeit ins Auge fassen, bei den langsamen Elektronen den Kristall durch ein Gitter zu ersetzen. Das Experiment einer Beugung von Elektronenbündeln kann demnach mancherlei Perspektiven eröffnen.

Für Versuche dieser Art habe ich einen völlig evakuierten Apparat herangezogen, in welchem ein erhitzter Draht Elektronen erzeugt, die hierauf durch eine Röhre in Form eines Bündels unter geringen Potentialen ausgeschleudert werden. Es gelang mir, fadenförmige Bündel von 30 cm Länge bei bloß 40—60 Volt Spannung zu erhalten. Aber als ich versuchte, dieses Elektronenbündel auf Liniengittern zu reflektieren und zu beugen, wie ich es mit den weichen Röntgenstrahlen in meinem Spektrographen tat, fand sich auf der photographischen Platte nur ein durch die Diffusion der Elektronen gebildeter, kontinuierlicher Streifen, jedoch ohne Maxima. Ich halte es nicht für zwecklos, diese negativen Versuche zu beschreiben, da sie vielleicht den Anstoß zu wertvollen Arbeiten anderer Forscher geben können.

Paris, Laboratorium für Röntgenstrahlen-Forschung, 13. Februar 1928.

(Eingegangen 9. März 1928)[1].

1) Aus dem Französischen übertragen von stud. phil. Walter Hinz.

Die Messung der Verschiebung negativer Träger in Flammen[1].

Von Erich Marx und Paul Kappler.

Die Messung der Trägergeschwindigkeiten ist seit vielen Jahren Gegenstand weitgehender Diskussionen gewesen. Während für die negativen Träger von Marx[1]) und Moreau[2]) Werte in der Größenordnung von etwa 1500 $\frac{\text{cm}}{\text{sec}} / \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ in der reinen Flamme gefunden wurden und sich bei beiden Forschern eine Abhängigkeit der effektiven Trägergeschwindigkeit von der Konzentration ergab, wurden von Wilson und seinen Schülern zeitweilig Werte, die zwischen 5—20000 cm/sec lagen, für richtig gehalten; und erst neuerdings ergaben die Messungen über den Halleffekt, die bei Wilson von H. A. Watt[3]) wieder aufgenommen wurden, Werte von der gleichen Größenordnung wie sie Marx erhalten hatte. In keinem Fall aber wurde hier eine direkte Messung der Trägergeschwindigkeiten vorgenommen wie bei Moreau, wobei unter direkter Messung diejenige eines verzögernden oder beschleunigenden Gasstroms gegen ein verzögerndes oder beschleunigendes Feld zu verstehen ist.

Lediglich Wilckens[4]) hatte es unternommen, die Methode Moreaus, die eine direkte Methode in diesem Sinne ist, auf ihre Stichhaltigkeit zu prüfen; und es erregte seinerzeit großes Aufsehen, als Wilckens zu dem Resultat kam, daß der Moreauschen Methode keine Berechtigung zukäme, weil die aufsteigenden Flammengase die Trägerbewegung überhaupt nicht beeinflussen. Der Beweis wurde darin gesehen, daß die Änderung der Höhenstellung der Auffangelektrode relativ zur beschleunigenden Kathode bei gleichem Feld keine Änderung in der Zahl der ankommenden Träger bewirkte, während doch offenbar bei tieferstehender Elektrode sehr viel weniger ankommen als bei gegenüberstehender, wenn überhaupt die Vertikalgeschwindigkeit der Träger im Gasstrom gegen die Horizontalkomponente der Geschwindigkeit im elektrischen Felde nicht vollkommen zu vernachlässigen ist. Wilckens kam direkt zu dem Resultat, daß man höchstens einen unteren Wert der Geschwindigkeit aus Moreaus und seinen — wie er annahm — verfeinerten Messungen entnehmen könnte. Ein absoluter Wert sei aber überhaupt nicht bestimmbar. Die untere Grenze, die Wilckens angibt, betrug etwa $12000 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} / \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$. Dieses Ergebnis würde, wenn es richtig wäre, für alle Flammentheorien von größter Bedeutung sein, da ja die gemessene Beweglichkeit eine der Grundzahlen ist, von denen alle übrigen Schlüsse im wesentlichen ausgehen.

Nun hat schon der eine von uns[5]) eine Ansicht

1) Vorgetragen in der Sitzung des Gauvereins Thüringen-Sachsen-Schlesien der Deutsch. Physik. Gesellsch. am 7. Januar in Halle.

1) E. Marx, Ann. d. Phys. **4**, Bd. 2, S. 798, 1900; Handbuch d. Radiologie IV 3, S. 611, 1927.

2) G. Moreau, Ann. de Chim. et Phys. VII, Bd. 30, Sept. 1903.

3) H. A. Watt, Phys. Rev. II 25, 73, 1925; ferner Marx, Handb. d. Radiologie IV, 3, S. 623.

4) E. Wilckens, Dissertation, Heidelberg 1914; gedruckt 1916 bei Berkenbusch.

5) E. Marx, Ann. d. Phys. **76**, 748, 1925.

geäußert, worauf die Diskrepanz der Ergebnisse zwischen den Herren Wilckens und Moreau beruhe und hat auf Grund der vorliegenden Kurven von Wilckens die Behauptung ausgesprochen, daß die Auswertung bei der Integration des Potentialverlaufs des Feldes bei Wilckens nicht richtig gehandhabt wäre.

Der Zweck einer ausführlichen experimentellen Untersuchung war es, die Beweglichkeitsfrage klar zu stellen. Dies soll im folgenden geschehen; und es sei vornweg bemerkt, daß sie im wesentlichen zu dem Resultat geführt hat, daß die Beweglichkeit der negativen Träger von der Größe ist, wie sie von Marx und Moreau bereits vor etwa 25 Jahren erhalten wurde, und wie sie neuerdings auch in den Halleffekt-Messungen von Wilson und seinen Schülern sich ergeben hat.

Durch direkte Messung wurde die Verschiebung[1]) ($\overline{K_2}$) der negativen Teilchen in Flammen festgestellt und zugleich die Abhängigkeit der Verschiebung von der Metallsalzkonzentration (Q) in der Alkalisalzflamme und von der Art des Salzes bestimmt. Hierzu mußte durch graphische Auswertung des Potentialgefälles in der Meßflamme (M) — Fig. 1 — die Größe $\int_0^b \frac{dx}{X_x}$ gefunden werden, wobei zu beachten ist, daß das Potentialgefälle X_x sich zwischen den Elektroden an einer Stelle umkehrt (vgl. Fig. 5). Die vertikal gerichtete Geschwindigkeit (v) der Flammengase wurde ähnlich wie von da Andrade[2]) stroboskopisch aus der im rotierenden Spiegel beobachteten Neigung der Kohlestaubbahnen berechnet. v betrug im Mittel 200 cm/sec. Ist h die Höhe der Empfangselektrode, b ihr Abstand von dem aus der Potentialgefällekurve feststellbaren Orte der Feldumkehr und X_x das Feld an der Stelle x, so ist $\overline{K_2} = \frac{v}{h} \cdot \int_0^b \frac{dx}{X_x}$. Da im Felde Null die Geschwindigkeit des Trägers Null wird, wäre es ein fundamentaler Fehler, das Integral weiter als bis zu der Stelle des Feldes zwischen den Elektroden zu erstrecken, an der die Feldstärke den Wert Null erreicht. Wir werden diese Stelle als Ort der Feldumkehr bezeichnen.

Die Apparatur (Fig. 1).

Zwei Messingbrenner von quadratischem Querschnitt (4 × 4 cm) trugen oben je einen Satz feiner Quarzröhrchen zur Isolierung des Flammenkörpers gegen den Brenner. In den Brenner wurde Leuchtgas und die zerstäubte Alkalisalzlösung bzw. zerstäubtes destilliertes Wasser und Preßluft eingeführt. Drei Platinelektroden gleicher Größe (1,6 cm breit, 2,2 cm hoch) waren isoliert befestigt: Anode, Gitterelektrode und Schutzringkathode. Die Anode konnte durch ein mit Skala und Nonius versehenes Getriebe vertikal verschoben werden. Die durch eine unendliche Schraube horizontal verschiebbare Platindrahtsonde von 0,3 mm Durchmesser war

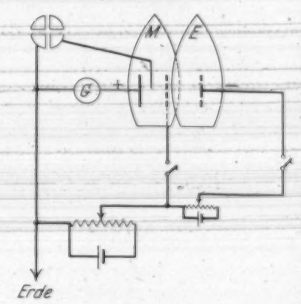


Fig. 1.

mit dem einen Quadrantenpaar eines Quadrantenelektrometers verbunden, die Anode über ein empfindliches Spiegelgalvanometer geerdet. Gitterelektrode und Schutzringkathode hatten eine geringe Potentialdifferenz. Die Schutzringkathode befand sich in der Erzeugerflamme (E), die Meßflamme (M) enthielt die Anode und die Sonde. An der Grenze zwischen beiden Flammen stand die Gitterelektrode.

Die Regelung des zum Zerstäuben nötigen Luftdrucks erfolgte durch zwei mit etwas destilliertem Wasser versehene und durch eine Kapillare von 20 cm Länge verbundene 50-Literflaschen. Durch Einschaltung eines Wassermanometers wurde die Konstanz des Druckes genau kontrolliert. Die Druckluft wurde drei Guyschen Zerstäubern zugeführt. Zwei Zerstäuber — einer mit Salzlösung, der andere mit destilliertem Wasser — konnten durch Umschaltung mit dem die Erzeugerflamme liefernden Brenner verbunden werden, während der dritte — mit destilliertem Wasser gefüllte — Zerstäuber dauernd mit dem zweiten Brenner in Verbindung stand. Dieser zweite Brenner lieferte die Meßflamme (M).

Zur Erzielung einer stundenlang völlig konstant brennenden Flamme wurde das Leuchtgas durch eine Turbine aus der Leitung gesaugt und durch eine zur Druckregulierung eingeschaltete

1) Unter „Verschiebung" wird die Größe $\beta K_2 = \overline{K_2}$ bezeichnet, wenn β die „Ladungszahl", K_2 die Beweglichkeit ist. (Vgl. Marx, Handbuch, II. Aufl. IV 3, 557.)

2) da Andrade, Ann. d. Phys. **4**, Bd. 37, S. 380ff., 1911.

große Flasche sowie einen sehr empfindlichen Apparat zur Kontrollierung der Konstanz des Gasdrucks in die Brenner gepreßt. Kurz vor den Brennern ging der Gasstrom durch ein weites Glasgefäß, auf dessem Boden feinster Holzkohlestaub lag. Durch Klopfen entstand im Gefäß eine Kohlestaubwolke, die vom Gas in die Flammen gebracht wurde. Durch diese Einrichtung wurde eine Änderung der Flammengasgeschwindigkeit beim Einbringen des Kohlestaubs vermieden.

Der blaue Konus der Flamme wurde durch Regulierung der Gaszufuhr sehr niedrig und zwar in beiden Flammen gleich hoch gehalten. Die Brenneranordnung und die Verbindung der Sonde mit dem Quadrantenelektrometer waren sorgfältig elektrostatisch geschützt.

Gang der Messung.

A. Messung der Konzentration.

Die Konzentration der Alkalimetallatome in der Erzeugerflamme wurde für jeden einzelnen Versuch nach einer schon früher angewendeten Methode bestimmt. Die in der Zeiteinheit zerstäubte Menge und das spezifische Gewicht der Lösung ergeben das Volumen der verbrauchten Lösung. Da das Gewicht des in 1 l Lösung enthaltenen Alkalimetalls bekannt ist, ergibt sich das Gewicht aller in der Zeiteinheit in die Erzeugerflamme zerstäubten Metallatome. Diese Größe, das Atomgewicht des Metalls, sowie die Messung des Flammenvolumens ermöglichen die Berechnung der Zahl der Alkalimetallatome/cm³.

Je nach der benutzten Lösung und den von Versuch zu Versuch um einen Mittelwert schwankenden Drucken ergaben sich Konzentrationswerte zwischen $0{,}1 \cdot 10^{13}$ bis $10 \cdot 10^{13}$ Atome/cm³.

B. Bestimmung des E_0-Wertes.

G. Moreau[1]) — auf dessen 1903 ausgeführten Versuchen die Wilckenssche Methode beruht, legt die E-I-Charakteristik fest und bestimmt durch Extrapolation des mittleren linearen Anstiegs dieser Kurve diejenige Elektrodenspannung E_0, bei welcher der Strom I verschwindet. Dann ergibt sich für konstantes Feld $\overline{K_2} = \frac{bvL}{hE_0}$, wenn L der Abstand zwischen den äußeren Elektroden, h die Höhe der Anode und b die Strecke zwischen Anode und Berührungsfläche beider Flammen ist.

Ist aber das Feld variabel, so muß $\overline{K_2}$ für das variable Feld bei der Spannung E_0 bestimmt werden durch Auswerten des Integrals $\int_0^b \frac{dx}{\overline{X_x}}$, und es wird $\overline{K_2} = \frac{v}{h}\int_0^b \frac{dx}{\overline{X_x}}$[2])

Zur Eliminierung des Einflusses der reinen Flamme auf den Verlauf der Stromspannungskurve kamen zwei Methoden zur Anwendung.

1. Es wurde die E-I-Kurve erst für die reine Flamme und dann bei Salzzufuhr in die Erzeugerflamme bestimmt. Für jede Elektrodenspannung war $I_{\text{Salzfl.}} > I_{\text{Reine Fl.}}$. Durch Subtraktion ließ sich derjenige I-Wert berechnen, der lediglich durch das Vorhandensein des Salzdampfes in der Erzeugerflamme verursacht wird; es ist also $I = I_{\text{Salzfl.}} - I_{\text{Reine Fl.}}$.

Die neue Methode berücksichtigt die Tatsache, daß der Strom in der reinen Flamme für die anzubringende Korrektion unter dem Gradienten der Salzflamme steht, daß also der Strom eine Funktion des in der Flamme vorhandenen Feldminimums ist. Man muß — genau wie bei der ersten Methode — $I_{\text{Salzfl.}}$ und $I_{\text{Reine Fl.}}$ für jede angelegte Spannung messen, aber zugleich durch Aufnahme der Potentialgefällekurven für jede Spannung bei reiner Flamme und bei Salzzerstäubung die Feldminima bestimmen und dann die gleichen Feldminima entsprechender Stromwerte abziehen.

Es genügt in praxi das zwischen zwei dauernd festgehaltenen Orten der Meßflamme herrschende Potentialgefälle zu messen und dann die gleichem Potentialgefälle entsprechenden I-Werte zu subtrahieren.

Beide Methoden lieferten — wie auch das folgende Beispiel zeigt — denselben E_0-Wert. Gelegentliche Abweichungen überschritten nie $^1/_{10}$ Volt.

Beispiel: $\frac{n}{100} - \left(\frac{1}{2} R b_2 SO_4\right)$.

C. Feststellung des Potentialgefälles und des Wertes $\int_0^b \frac{dx}{\overline{X_x}}$.

Zur Bestimmung des Potentialgefälles in der Meßflamme wurde die Platinsonde von der Anode aus millimeterweise bis zur Gitterelektrode geführt und unter Berücksichtigung der bei so schwachen Feldern notwendigen Kautelen das Potentialgefälle gemessen. — Erstreckt man, wie allein zulässig[1]), das Integral $\int_0^b \frac{dx}{\overline{X_x}}$ auf die zwischen

1) G. Moreau, loc. cit.

1) Vgl. Marx, Handb. II. Aufl., IV, 3, 477.
2) E. Marx, Ann. d. Phys. **76**, 746ff. 1925.

Tabelle I.

Elektrodenspannung E (Volt)	Stromstärke I (in Skt.) in die Erzeugerflamme: a) bei Salzzerstäubung ($I_{\text{Salzfl.}}$)	b) bei Wasserzerstäubung ($I_{\text{Reine Fl.}}$)	($I = I_{\text{Salzfl.}} - I_{\text{Reine Fl.}}$) bei Abzug der gleichen Spannungen entsprechenden I-Werte (Fig. 2).
0,1	1	1	0 (Skt.)
0,2	2	2	0
0,3	3	2,5	0,5
0,4	4	2,5	1,5
0,5	5	3,5	1,5
0,6	6	4	2
0,7	8	5	3
0,8	11	6	5
0,9	15	7	8
1,0	20,5	7,5	13
1,1	26	8	18
1,2	30,5	9	21,5
1,3		9,5	
1,4		10	$E_0 = 0{,}75$ Volt.
1,6		10,5	
1,8		11	
2,0		12	
2,2		12,5	

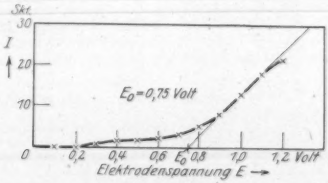


Fig. 2.

Tabelle II.

Elektrodenspannung E (Volt)	Elektrometerausschläge (Skt.) Fig. 3: a) bei der Salzfl.	b) bei reiner Fl.	Die gleichem Gefälle entsprechenden Elektrod. Spannungen E (Volt): $E_{\text{Salzfl.}}$	$E_{\text{Reine Fl.}}$	Stromstärken I (Skt.): $I_{\text{Salzfl.}}$	$I_{\text{Reine Fl.}}$	$I = I_{\text{Salzfl.}} - I_{\text{Reine Fl.}}$ bei Abzug der gleichem Gefälle entsprechenden I-Werte Fig. 4
0,1	12	12	0,1	0,1	1	1	0 Skt.
0,2	16	16	0,2	0,2	2	2	0
0,3	18,5	18,5	0,3	0,3	3	2,5	0,5
0,4	21	20	0,4	0,45	4	3	1,0
0,5	24	22	0,5	0,6	5	4	1,0
0,6	25,5	24	0,6	0,65	6	4,5	1,5
0,7	28,5	27	0,7	0,75	8	5,5	2,5
0,8	32	30	0,8	0,9	11	7	4,0
0,9	35,5	32	0,9	1,1	15	8	7,0
1,0	38	34	1,0	1,3	20,5	9,5	11,0
1,1	42	35,5	1,1	1,8	26	11	15,0
1,2	46	37	1,2	2,2	30,5	12,5	18,0
1,3		38					
1,4		39,5					$E_0 = 0{,}74$ Volt
1,6		41					
1,8		42					
2,0		44					
2,2		46					

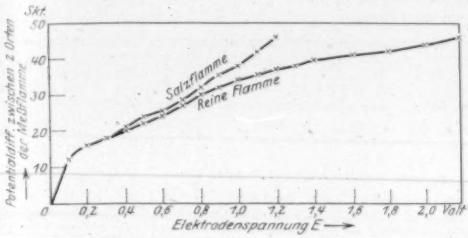


Fig. 3.

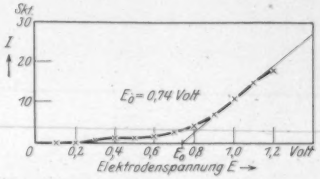


Fig. 4.

Tabelle III.

Abstand der Sonde v. d. Anode (cm)	Elektrometer-Ausschlag (Skt.)	Ausschlag entspr. einem V (in Volt) von	Feldstärke X (Volt/cm)	$\frac{1}{X}$
0,1	30	0,250	2,50	0,400
0,2	32	0,266	0,16	6,25
0,3	33	0,274	0,08	12,5
0,4	34	0,282	0,08	12,5
0,5	34,5	0,286	0,04	25,0
0,6	35	0,290	0,04	25,0

Auffangelektrode und Feldumkehr liegende Strecke, so wertet man den Einfluß des nichtlinearen Feldes auf die Verschiebung K_2 richtig

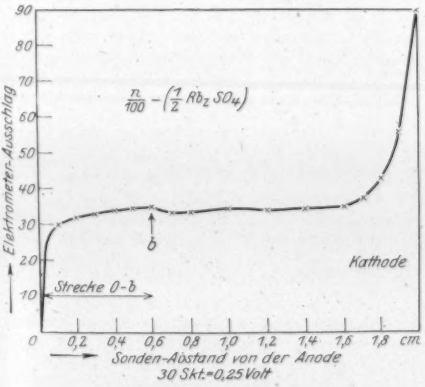


Fig. 5.

aus. Tabelle III und die Fig. 5 und 6 zeigen eine solche einwandfrei durchgeführte Messung.

Lösung: $\frac{n}{100} - \left(\frac{1}{2} R b_2 SO_4\right)$.

Konzentration:

$$Q = 0{,}12 \cdot 10^{13}\ Rb\text{-Atome/cm}^3.$$

$v = 193{,}4$ cm/sec; $h = 2{,}2$ cm; $E_0 = 0{,}75$ Volt.

Abstände:

1. Anode → Gitterelektrode 2,0 cm
2. Gitterelektrode → Schutzringkathode 2,8 cm.

Der Ort der Feldumkehr befindet sich an der Stelle b der Potentialgefällekurve. X ist das Feld,

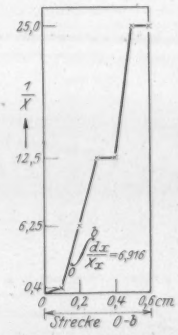


Fig. 6.

gemessen in Richtung senkrecht zu den Elektroden, X_x ist die Feldstärke in der Entfernung x cm von der Anode, h die Höhe der Anode. — Die Auswertung ergibt

$$\int_0^b \frac{dx}{Xx} = 6{,}916 \text{ und } \overline{K_2} = \frac{v}{h} \cdot \int_0^b \frac{dx}{Xx}$$

$$= 608 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \Big/ \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}.$$

Tabelle IV.

$\sqrt{\frac{1}{\text{Konz.}}}$	$\sqrt{\frac{1}{n}}$	$\sqrt{\frac{1}{n/2}}$	$\sqrt{\frac{1}{n/5}}$ [1]	$\sqrt{\frac{1}{n/10}}$	$\sqrt{\frac{1}{n/20}}$ [1]	$\sqrt{\frac{1}{n/50}}$	$\sqrt{\frac{1}{n/100}}$
K_2 beob.	500	530	550	560	572	595	620
K_2 berechn.			550,1	558,6	570,23	593	620

1) Diese Werte ergaben sich durch Interpolation der experimentell festgelegten Kurven der Fig. 7.

Ergebnisse der Untersuchung.

Bei Zerstäubung verschiedener Alkalisalzlösungen in die Erzeugerflamme ergibt sich als Abhängigkeit der Verschiebung von der Konzentration ein allmähliches Anwachsen der Verschiebung, wenn die Konzentration abnimmt (Fig. 7). Wie Fig. 8 zeigt, ist für schwache Konzentrationen die Abhängigkeit der Verschiebung von der Konzentration darstellbar durch die Beziehung $\overline{K_2} \sim \sqrt{\frac{1}{Konz.}} + \text{const}$. Für die Abhängigkeit der Verschiebung von der Konzentration ergab sich z. B. bei Zerstäubung von $R b_2 S O_4$-Lösung die Tabelle IV.

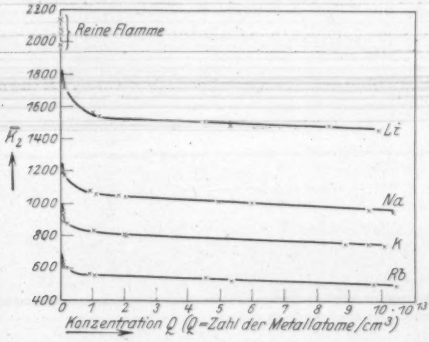


Fig. 7.

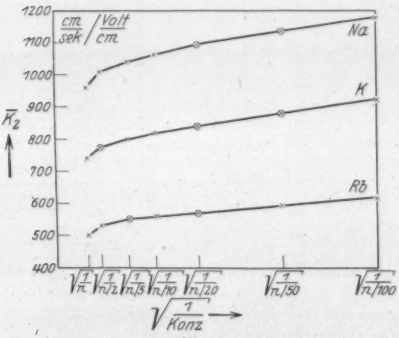


Fig. 8.

In der letzten Spalte ist gezeigt, daß die beobachteten K_2 sich für schwache Konzentrationen von $\frac{n}{5}$ an nach der Formel $K_2 = \frac{9}{\sqrt{n}} + 530$ berechnen lassen. — Diese Abhängigkeit ergibt sich nicht ohne weiteres aus der Marxschen Verschiebungsformel.

Ist nämlich $K_2 = \beta K_2$, wo $K_2 = \frac{\beta_0 K_0 + \beta_M K_M}{\beta}$ die mittlere Beweglichkeit des negativen Trägers ohne Umladung bedeutet, also die Beweglichkeit, welche sich aus der Beweglichkeit der freien Elektronen und der Geschwindigkeit der durch Anhängung belasteten Elektronen zusammensetzt (β_0 ist der Bruchteil der Zeit der Existenz als freies Elektron, β_M der Bruchteil der Zeit der Existenz als Gasion), so wird (wenn β klein gegen 1 ist) $\beta = \sqrt{\frac{a}{\alpha n q}}$, wo $\frac{a}{\alpha}$ (der Quotient der Reaktionskonstante in die Rekombinationskonstante) nahe unabhängig vom Atomgewicht A und $q \sim A$ ist.

Als Abhängigkeit der Verschiebung von der Konzentration würde sich nur dann $K_2 \sim \sqrt{\frac{1}{n}}$ ergeben, wenn K_2 und q unabhängig von der Konzentration wären. Aus der Marxschen Theorie läßt sich aber zeigen, daß $K_2 \sim \frac{1}{\sqrt[4]{n}}$ und $q \sim \frac{1}{\sqrt{n}}$ ist. Es ergibt sich demnach aus der Formel für β noch nicht die beobachtete Abhängigkeit des K_2 von der Konzentration. Man erhält diese erst quantitativ, wenn man im Ansatz formelmäßig berücksichtigt, daß die negative Verschiebung in der reinen Flamme wesentlich größer als die in der Alkaliflamme ist, also bei unendlicher Verdünnung in diese übergeht. Eine direkt experimentelle Elimination des Einflusses der reinen Flamme durch die Verschiebungsmessung selbst ist nicht möglich, da die reine Flamme die Trägerin der Alkaliflamme ist.

Tabelle V.

Konzentration		n	$\frac{n}{2}$	$\frac{n}{5}$	$\frac{n}{10}$	$\frac{n}{100}$
K_2	Rb	500	530	—	560	620
	K	740	—	800	820	925
	Na	960	1008	1040	1065	1180
	Li	1470	1495	—	1550	1715
$K_2 \cdot \sqrt{\text{Atomgew.}}$	Rb	4622	4899	—	5177	5731
	K	4627	—	5002	5128	5784
	Na	4604	4834	4988	5108	5659
	Li	3872	3938	—	4083	4517

Wir werden an anderer Stelle zeigen, daß aus den vorliegenden Beobachtungen bei gleichzeitiger Gültigkeit des Arrheniusschen Gesetzes $\lambda \sim \sqrt{n}$ (λ die Leitfähigkeit, n die Normalität der zerstäubten Lösung) streng folgt, daß die mittlere Beweglichkeit K_2 mit zunehmender Konzentration am Alkalimetall zunimmt. Diese Zunahme ist in der Formel $K_2 = \frac{\beta_0 K_0 + \beta_M K_M}{\beta}$ dadurch bedingt, daß β_0 relativ zum β_M zunimmt.

Dies bedeutet physikalisch: Anhängungen an neutrale *Na*-Atome oder auch Rekombinationen mit einem Alkali-Ion haben eine viel kürzere Verweilzeit als Anhängungen an Gasatome. Da nach der Auflösung der Rekombination oder Anhängung das Elektron wieder frei wandert, kommt hierdurch eine Vergrößerung der Beweglichkeit K_2 heraus, die, in Übereinstimmung mit der Marxschen Theorie, wie wir zeigen werden, mit der Wurzel aus dem Dissoziationsgrad des Salzes [bei Marx, S. 655, mit y bezeichnet] zunimmt.

Aus den Messungen bei Zerstäubung der Salze der Alkalimetalle *Rb*, *K*, *Na* und *Li* ergab sich folgende Tabelle.

Es zeigt sich, wie der untere Teil der Tabelle V erweist, die aus der Marxschen Formel sich ergebende Beziehung $K_2 \sqrt{\text{Atomgew.}} \sim \text{const}$. Nur die für *Li* erhaltenen Werte sind kleiner, als nach dem Quadratwurzelgesetz zu erwarten ist.

Diese Abweichung ergab sich bereits bei früheren Messungen nach der Halleffekt-Methode[1]). *Li* ist ja bekanntlich auch bei sehr vielen anderen physikalischen Messungen etwas aus der Reihe der Alkalimetalle herausfallend.

Abgesehen von dieser einen Abweichung stehen also — wie Fig. 8 und Tabelle V dartun — die erhaltenen Verschiebungswerte mit der Theorie im Einklang[2])

1) E. Marx, Ann. d. Phys. IV, Bd. **2**, S. 831, 1900.
2) E. Marx, Ann. d. Phys. IV, Bd. **76**, 1925, S. 751, Formel 7 u. S. 756, Formel 14. Außerdem Marx, Handb. d. Radiol. IV, **3**, S. 640ff.

Die Abhängigkeit der Zahl der ankommenden negativen Träger von der Höhe der Auffangelektrode.

Wilckens[1]) kam auf Grund seiner Versuche zu dem Ergebnis, daß bei vertikaler Verschiebung der Auffangelektrode nach oben und unten relativ zur feststehenden Blende ein symmetrischer Stromabfall und bei genauer Gegenüberstellung ein Strommaximum auftritt. Er schloß daraus, daß durch die vertikal gerichtete Geschwindigkeit des Flammengases die Trägerbahnen nicht beeinflußt werden. Hieraus ergab sich dann notwendig der Schluß, daß die Moreausche Methode zu keinen zutreffenden Meßergebnissen führen könne. — Bedenken gegen die experimentellen Grundlagen dieses Resultats wurden bereits von einem von uns in den Annalen 50 loc. cit. geäußert.

Zur experimentellen Prüfung der Frage nach der Zahl der ankommenden Träger von der Höhe der Auffangelektrode diente die in Fig. 9 dar-

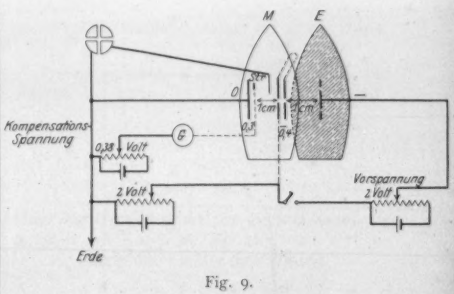


Fig. 9.

gestellte Anordnung. — Die Auffangelektrode wurde auf den unteren Anodenrand eingestellt und die Kompensationsspannung solange geändert, bis das Galvanometer keinen Ausschlag mehr zeigte. Bei Hebung des Auffangstreifens traten alsdann schwache Ausschläge in Ab-

1) E. Wilckens, Heidelberger Diss. 1914, S. 48ff.

hängigkeit von der Höhe auf, die in der unteren Kurve, Fig. 10, dargestellt sind. Nach Einschaltung der Trägerquelle — Zerstäubung von *NaCl*-Lösung oder Einführung einer isoliert angebrachten *CaO*-Elektrode in die Erzeuger-

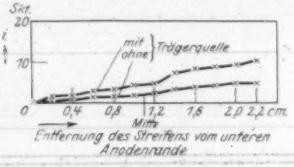


Fig. 10.

flamme — ergaben sich bei Hebung des Auffangstreifens größere Galvanometerausschläge, die durch die obere Kurve der Fig. 11 wiedergegeben werden. Durch Subtraktion der gleichen Höhenstellungen entsprechenden Ausschläge erhält man den wirklichen Einfluß der Höhenstellung auf die Stromstärke, d. h. auf die Zahl der ankommenden Träger.

Zur Sicherung gegen Diffusion waren zwei Blenden auf gleichem Potential mit je einem 2 mm breiten Schlitz vor der Trägerquelle angebracht.

Die Zahlen in Fig. 9 beziehen sich auf einen in folgendem beschriebenen Versuch mit $\frac{n}{100}$ — *NaCl*-Lösung. — Das hierbei aus der Potentialgefällekurve (Fig. 11) errechnete $\int_0^b \frac{dx}{X_x}$ betrug 4,705, v war 225 cm/sec. Benutzt man den aus

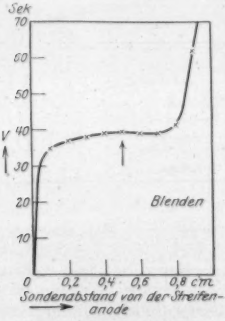


Fig. 11.

den Verschiebungsmessungen für $\frac{n}{100} - NaCl$ sich ergebenden Wert $\overline{K_2} = 1180$, so findet man

$$h = \frac{v}{\overline{K_2}} \cdot \int_0^b \frac{dx}{X_x} = 0{,}9 \text{ cm}$$

als diejenige Tiefe, von der aus das horizontale Feld die Träger zur Auffangelektrode treibt. Nun zeigt aber die bei diesem Versuch aufgenommene Kurve der Stromabhängigkeit von der Höhenstellung des Auffangstreifens (Fig. 12) einen Anstieg bei einer Höhe

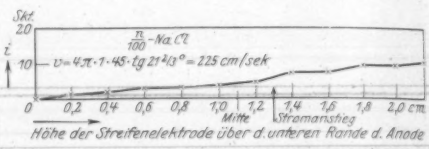


Fig. 12.

von 0,2 cm über der Mittellage. Das läßt nur den einen Schluß zu, daß die ankommenden Träger von einer Stelle der Meßflamme sich schräg aufwärts zum Auffangstreifen bewegen, die 0,7 cm tiefer liegt als der Schlitz beider Blenden.

Eine Betrachtung derjenigen Kräfte, welche den Verlauf des durch die Blendenschlitze in die Meßflamme eintretenden negativen Trägerstrahls bestimmen, möge diese Tatsache erklären.

Drei Kräfte beeinflussen den Verlauf des Trägerstrahls:

1. Die an der Blende sehr große Feldstärke treibt die Träger nach der Anode, aber am Ende des Kathodenfalls hört dieser Einfluß auf.

2. Die von der Geschwindigkeit der vertikal nach oben bewegten Gasteilchen hervorgerufene Auftriebskraft ist zwar an der Blende selbst gleich 0, erreicht aber bereits in einiger Entfernung ihren maximalen Wert. Diese Auftriebskraft treibt vor allem die auf der Oberseite des Trägerstrahls befindlichen Teilchen aus dem Bereiche des Feldes heraus.

3. Die Diffusion ist am stärksten in der Nähe der Blende. Sie transportiert einen relativ großen Teil der auf der Unterseite des Strahles vorhandenen Träger entgegen der Richtung der Flammengeschwindigkeit schräg nach unten.

So gelangen eine große Anzahl negativer Träger in eine deutlich meßbare Tiefe unter das Mittelniveau. — Wie wir in einer späteren Mitteilung zeigen werden, befindet sich aber, von der Anode aus gerechnet, fast unmittelbar hinter der Stelle der Feldumkehr eine etwa 1 mm breite Zone positiver Raumladungen, die beiderseits von einer negativen Grenzschicht eingehüllt ist. Aus Messung und Rechnung unter Berücksichtigung der von Ort zu Ort verschieden großen effektiven Trägergeschwindigkeit $\overline{K_2} \cdot X_x$ ergibt sich, daß diejenigen Träger, die tatsächlich den Auffang-

streifen erreichen, vom unteren Teile der der Anode zugekehrten negativen Grenzschicht ausgehen. Die wirkliche Bahn dieser Träger ist

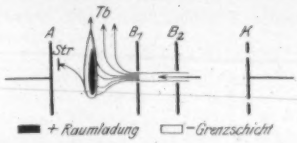


Fig. 13.

■	+ Raumladung	B_1	1. Spaltblende
□	− Grenzschicht	B_2	2. „
A	Anode	K	Kathode
Str	Auffangstreifen	Tb	Trägerbahn

ebenfalls berechenbar und wird durch Fig. 13 dargestellt.

Zu gleichen Ergebnissen führten — wie das in Fig. 14 und 15 angegebene Beispiel zeigt —

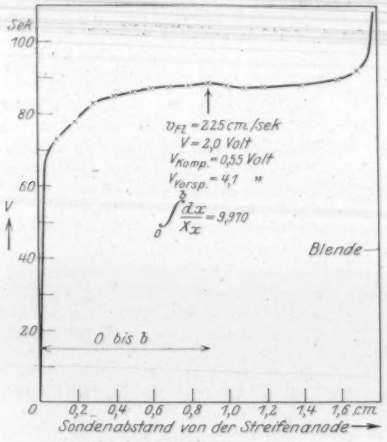


Fig. 14.

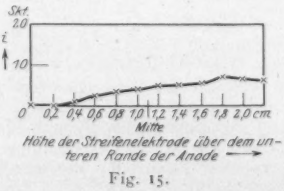


Fig. 15.

Versuche, bei denen als Trägerquelle nicht eine Salzflamme diente, sondern eine in der reinen Erzeugerflamme und zwar unmittelbar hinter dem zweiten Spalt angebrachte schmale CaO-Elektrode.

Fig. 14 stellt den von der Auffangelektrode aus gemessenen Potentialverlauf, Fig. 15 die Abhängigkeit des Stromes von der Höhenstellung des Auffangstreifens dar.

Es ergab sich $\int_0^b \frac{dx}{X_x} = 9{,}970$; da aber für die reine Flamme $K_2 \sim 2000$ ist, ergibt sich

$$h = \frac{v}{K_2} \cdot \int_0^b \frac{dx}{X_x} = 1{,}12 \text{ cm}.$$

Die Stromkurve weist 0,7 cm über der Mittellage (vgl. Fig. 15) einen deutlichen Anstieg, ja ein Maximum auf; folglich kamen hier bei der Oxydelektrode, die Träger von einer Stelle, die 4,2 mm unterhalb des Spaltniveaus liegt.

Die erhaltenen Werte sind theoretisch in Anbetracht des Schemas der Fig. 13 durchaus plausibel. Für Annahme von Trägergeschwindigkeiten, die zehnmal so groß sind, ist kein Grund mehr vorhanden.

Wir werden in einer folgenden Arbeit zeigen, daß das nunmehr ausführlich ergänzte experimentelle Material die Abhängigkeit der Flammenparameter von der Konzentration völlig übersehen läßt. Die Theorie führt hier zu einer Reihe einfacher Beziehungen, die sich weitgehendst experimentell erfüllt erweisen.

Auf das Zustandekommen der Feldumkehr und der positiven Raumladung nach der Kathode zu soll in einer besonderen Mitteilung eingegangen werden.

1) E. Marx, Ann. IV, **76**, S. 749, 1925.

Leipzig, Febr. 1928. Radiolog. Abt. des Physik. Instituts.

(Eingegangen 3. März 1928.)

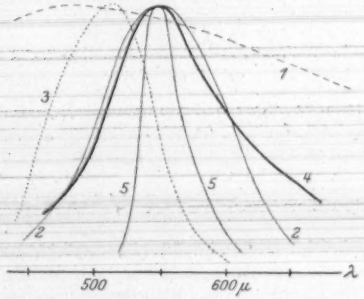
Über die Ursachen, welche die Lichtempfindlichkeit des Auges als Funktion der Wellenlänge des Lichtes bestimmen.

Von G. I. Pokrowski.

Wie bekannt, weist die Lichtempfindlichkeit des normalen menschlichen Auges ein ausgesprochenes Maximum auf. Dieses Maximum fällt auf die Wellenlänge des Lichtes von etwa 550 $m\mu$ für die Fovea centralis[1]). Bei dieser

1) H. Bender, Ann. d. Phys. **45**, 105, 1914; Ives, Phys. Rev. **35**, 1913.

Lage des Maximums und bei der gegebenen Form der Lichtempfindlichkeitskurve wird die Sonnenstrahlung am besten durch das Auge ausgenutzt, wie es O. Lummer und H. Kohn gezeigt haben[1]). Es läßt sich sogar die Sonnentemperatur recht gut berechnen unter der Annahme, daß das Auge die Sonnenstrahlung am besten ausnutzt. Aber bei näherer Zusammenstellung der Energieverteilungskurve der Sonne im sichtbarem Spektralgebiet (Fig. 1, Kurve 1) mit der



1. Energieverteilung im Sonnenspektrum. 2. Empfindlichkeit der Fovea centralis. 3. Empfindlichkeit der Peripherie der Netzhaut. 4. Energieverteilung in dem von Laubblättern reflektierten Sonnenlichte. 5. Energieverteilung in dem von Photuris Pennsylvanica emittierten Lichte.

Lichtempfindlichkeitskurve des Auges (Fig. 1, Kurve 2) wird die Verschiedenheit dieser Kurven sehr bemerkbar[2]). Die Tatsache kann so gedeutet werden, daß hier auch noch andere Ursachen eine gewisse Rolle spielen. So z. B. wurde mehrmals die Vermutung ausgesprochen, daß das Auge zuerst sich im Wasser, oder wenigstens, in einer sehr wasserreichen Atmosphäre entwickelt habe, da eine Ähnlichkeit zwischen der Lichtempfindlichkeit des Auges und der Lichtdurchlässigkeit des Wassers existiert.

Es können auch andere Ursachen gefunden werden, deren Wirkung viel wahrscheinlicher als die des Wassers ist. Es muß betont werden, daß nicht die ganze Netzhaut des Auges dieselbe Lichtempfindlichkeit aufweist. Die Peripherie der Netzhaut hat das Maximum der Empfindlichkeit bei etwa 518 $m\mu$, also näher zum Energiemaximum der Sonnenstrahlung, wie es die Kurve 3 in Fig. 1 zeigt. Somit müssen besondere Gründe vorliegen, welche die Verschiebung des Empfindlichkeitsmaximums der Fovea centralis in den roten Teil des Spektrums bedingen.

Am einfachsten und wahrscheinlichsten ist dabei folgende Hypothese. Das Auge der Menschen und Tiere hat in erster Linie nicht mit dem direkten Sonnenlichte zu tun, sondern mit demjenigen, welches durch die umgebenden Gegenstände reflektiert wird. Weisen diese Gegenstände eine selektive Absorption auf, so wird die Energieverteilung im reflektierten Lichte eine andere als im einfallenden sein. Wird das Auge oft auf solche Gegenstände gerichtet, so muß die Farbe dieser Gegenstände besonders die Fovea beeinflussen.

Es kann vermutet werden, daß die öfters durch das Auge wahrgenommene Farbe die der Blätter und des Grases ist. In einer andern Arbeit habe ich eine größere Anzahl von Reflexionsspektren verschiedener Laubblätter zusammengestellt[1]). Wie in dieser Arbeit gezeigt ist, kann das Reflexionsvermögen R in allen untersuchten Fällen durch eine solche Formel ausgedrückt werden:

$$R = R_1 A + R_2.$$

Hier sind R_1 und R_2 Konstanten für alle Wellenlängen in jedem gegebenen Fall. Von Fall zu Fall können sie sich aber ändern. A ist dagegen die Größe, welche die Farbe der Blätter ausdrückt. Die Funktion

$$A = f(\lambda)$$

(λ — die Wellenlänge des Lichtes) ist eine und dieselbe für alle Fälle. Diese Funktion multipliziert mit der Energie der Sonnenstrahlung gibt annähernd die Energieverteilungskurve (Kurve 4 in Fig. 1) im reflektierten Lichte der Blätter (da R_2 in allen Fällen relativ klein bleibt).

Man sieht, daß die Analogie zwischen der Empfindlichkeitskurve der Fovea und der Kurve des reflektierten Lichtes der Blätter äußerst groß ist. Somit kann unsere Vermutung als bestätigt angesehen werden.

Zur weiteren Prüfung der hier aufgestellten Hypothese wäre es wichtig, die Empfindlichkeitskurve der Augen verschiedener Menschenrassen und verschiedener Tiere zu erhalten, um sie mit der Farbe der entsprechenden Umgebung zu vergleichen.

Im Fall der Feuerfliegen haben wir ein Mittel die Lichtempfindlichkeit der Insektenaugen auf indirektem Wege zu erhalten. Es kann angenommen werden, daß die Energieverteilung im Lichte, welches von den Feuerfliegen emittiert wird, der Lichtempfindlichkeit dieser Fliegen gut angepaßt ist. Die Kurve der Energieverteilung in dem von der Feuerfliege Photuris Pennsylvanica ausgesandtem Lichte[2]) weist (wie es die

1) O. Lummer, Grundlagen, Ziele und Grenzen der Leuchttechnik, München 1918, S. 186.
2) Alle Kurven in relativem Maßstab.

1) Biochemische Zeitschr. **165**, 420, 1925.
2) W. W. Coblentz, Physik. Zeitschr. **12**, 917, 1911.

Kurve 5 in Fig. 1 zeigt) eine gute Übereinstimmung mit der Kurve 3 auf. Somit müssen hier ähnliche Ursachen eine Rolle spielen, wie im Falle von Menschenaugen.

Moskau, Phys. Inst. d. Techn. Hochschule, November 1927.

(Eingegangen 6. Februar 1928.)

Die elektrischen Momente und die räumliche Atomanordnung einiger Paraderivate von Benzol.

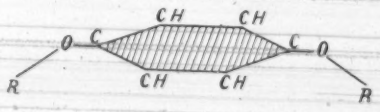
Von John Warren Williams[1].

Bekanntlich erhält man auf Grund von Messungen der Dielektrizitätskonstante und der Dichte von verdünnten Lösungen polarer Substanzen in nicht polaren Flüssigkeiten die Möglichkeit, die Molekularpolarisation und damit das elektrische Moment des gelösten Moleküls zu bestimmen[2]). In manchen Fällen ist es evident, daß das Moment verursacht wird durch die Anwesenheit gewisser polarer Atomgruppen. Nachdem der Einfluß solcher Gruppen nach der Dipoltheorie darauf beruht, daß sie eine elektrische Dissymmetrie im Molekül schaffen, liegt der Versuch nahe, den Einfluß mehrerer solcher Gruppen im Molekül durch ein resultierendes Moment zu charakterisieren, das sich durch geometrische Addition aus den Momentenvektoren der Einzelgruppen zusammensetzt[3]). Speziell im Falle der Benzolderivate hat man bisher so verfahren, wobei die Momente der substituierten Gruppen durch Vektoren dargestellt wurden, die implicite in der Ebene des Benzolringes angenommen werden. So schließt man, daß Paraderivate mit zwei gleichen Substituenten so symmetrisch sein sollten, daß das elektrische Moment verschwindet. In einer früheren Publikation[4]) wurden Angaben über das dielektrische Verhalten von p-Xylol und p-Dinitrobenzol mitgeteilt, aus welchen in der Tat auf ein Moment geschlossen wurde, daß vom Nullwerte nicht mehr unterschieden werden konnte. Smyth und Morgan[5]) kamen zu einem ähnlichen Ergebnis für p-Dichlorbenzol. In dieser Weise schien die speziell von Thompson[6]) hervorgehobene Vermutung über das Verhalten von Paraderivaten bestätigt.

Einige in letzter Zeit ausgeführte, vorläufige Messungen an Lösungen von Hydrochinondiäthyläther und Hydrochinondiacetat zeigen indessen, daß zwei gleiche Gruppen in Parastellung nicht notwendig zu einem Gesamtmomente Null führen müssen. Beide Molekeln haben eine relativ beträchtliche Polarität[1]).

In der folgenden Tabelle sind die Meßresultate für diese beiden Substanzen, sowie für die drei eingangs genannten Moleküle zusammengestellt.

Die erhaltenen Resultate legen es nahe, an eine gegenseitige Beeinflussung der beiden am Benzolring befestigten Gruppen zu denken, viel-



leicht im Sinne des obenstehenden Diagramms in dem die beiden OR-Gruppen aus der Ebene des Ringes hinausgedreht erscheinen.

Eine andere Möglichkeit wäre in diesem Verhalten eine Analogie mit Äthyläther zu sehen, in dem höchstwahrscheinlich die bei den C_2H_5-Gruppen nicht mit dem O-Atom in einer Linie liegen.

Die Resultate scheinen auch von Interesse im Zusammenhang mit den neulich von Ebert und v. Hartel[2]) mitgeteilten Messungen an Substanzen von Typus Ca_4. Gewisse von diesen Substanzen, wie CH_4, CCl_4, $C(CH_2Cl)_4$, sowie $C(NO_2)_4$ und $C(CH_2Br)_4$ (letztere beide nach bisher unveröffentlichten eigenen Versuchen[3]) haben keinen Dipolcharakter. Andere dagegen, wie $C(OCH_3)_4$, $C(OC_2H_5)_4$ und $C(CH_2O_2C\,CH_3)_4$ haben endliche Momente. Bekanntlich werden diese Ergebnisse nach Weißenberg gedeutet durch die Annahme, daß die Valenzen des C-Atoms nicht nur nach den Ecken eines Tetraeders, sondern auch nach den Ecken einer tetragonalen Pyramide gerichtet sein können, wobei das C-Atom in der Spitze gelegen ist. Es hat den Anschein, daß die elektrische Dissymmetrie erst auftritt, wenn die substituierten Gruppen eine genügende

1) National Research Council Fellow.
2) P. Debye, Handbuch der Radiologie **6**, 597, 1925.
3) Thompson, Phil. Mag. (6) **46**, 497, 1923; Errera, Journ. de Phys. (7) **6**, 390, 1925; Höjendahl, Nature **117**, 892, 1926; Smyth and Morgan, Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 1030, 1927.
4) Williams, Physik. Zeitschr. **29**, 174, 1928.
5) Smyth and Morgan, loc. cit.
6) Thompson, loc. cit.

1) Dr. A. Weißberger, hatte die Freundlichkeit die Substanzen herzustellen. Die Löslichkeit des Hydrochinons in Benzol ist zu gering, deshalb riet Herr Weißberger solche Derivate wie die oben genannten zu benutzen. Ich benutze gern die Gelegenheit, Herrn Weißberger meinen besten Dank auszusprechen.

2) Ebert und v. Hartel, Die Naturwissenschaften **15**, 668, 1927.

3) Herr Geheimrat Hantzsch hatte die Freundlichkeit mir die Substanzen in seiner Form zur Verfügung zu stellen, wofür ich auch hier meinen besten Dank aussprechen möchte.

Substanz	Molekular Polarisat. (cm^3)	Deformierungs-Anteil (cm^3)	Orientierungs-Anteil (cm^3)	Elektrisches Moment (e. s. E.)
p-Xylol	36,7	36	0,7	$< 0{,}1 \cdot 10^{-18}$
p-Dichlorbenzol	—	—	—	$0 \cdot 10^{-18}$
p-Dinitrobenzol	37,0	35	2,0	$< 0{,}3 \cdot 10^{-18}$
Hydrochinondiäthyläther	116	50	65	$1{,}7 \cdot 10^{-18}$
Hydrochinondiacetat	150	50	100	$2{,}2 \cdot 10^{-18}$

Länge oder Komplikation erreicht haben. Man könnte versucht sein, ähnliches auch für die oben diskutierten Benzolderivate zu folgern, bei denen die Gruppen nicht an einem C-Atom hängen, sondern durch den Benzolring getrennt sind. Die Versuche werden in der hier angedeuteten Richtung fortgesetzt.

Weiterhin möchte ich nicht versäumen, Herrn Prof. P. Debye zu danken für das Interesse, das er der Arbeit stets entgegengebracht hat.

Leipzig, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 15. März 1928.)

Über Dipolmomente symmetrischer Verbindungen und cis- trans-Isomerie an „einfachen" Bindungen.

Von Arnold Weißberger.

(Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.)

Die vorstehende Abhandlung veranlaßt zu den folgenden stereochemischen Bemerkungen:

Das Vorhandensein eines elektrischen Momentes bei einigen Verbindungen des Typus $C_6H_4\alpha_2$[1]) entspricht der gleichen Erscheinung bei den analogen Derivaten des Typus $C\alpha_4$[2]). K. Weißenberg[3]) wies auf die Möglichkeit hin, daß bei den letzteren Stoffen enantiomorphe Formen existieren, deren Beschaffenheit durch die Fig. 1 veranschaulicht wird. Fig. 2 zeigt die analoge Enantiomorphie bei Verbindungen des Typus $C_6H_4\alpha_2$.

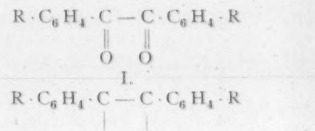
In beiden Fällen können die physikalischen Isomeren aber nur dann getrennt existieren, wenn die Substituenten α um die einfachen Bindungen durch die sie an die Methan-C-Atome — bzw. an die paraständigen Kern-C-Atome — gebunden sind, nicht frei drehbar, sondern diese nur Achsen bevorzugter Lagen sind. Die von K. Weißenberg geforderte Isomerie setzt also die Ungültigkeit der sogenannten zweiten van't Hoffschen Hypothese[1]) voraus.

Mit dem Verlassen dieses Prinzips ergibt sich eine Möglichkeit, die „überzähligen Isomeren", die z. B. bei den cis-Zimtsäuren[2]), den Fulgiden[3]) und einigen Ketonen[4]) bekannt sind, zu erklären.

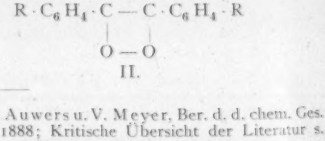
Fig. 1.

Fig. 2.

Im Zusammenhang mit den Ergebnissen der vorstehenden Mitteilung sei hier nur auf den Fall der isomeren gelben und farblosen substituierten Benzile eingegangen, die A. Schönberg und seine Mitarbeiter[5]) studiert haben. Sie erklären diese Isomerie damit, daß die gelben Formen normale 1,2-Diketone (I.) sind, während die farblosen Isomeren Superoxyde (II.) sein sollen.



I.



II.

1) Williams, s. vorstehende Abhandlung.

2) L. Ebert u. H. v. Harter, Naturwissenschaften **15**, 669, 1927.

3) Naturwissenschaften **15**, 662, 1927.

1) v. Auwers u. V. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 785, 1888; Kritische Übersicht der Literatur s. F. Richter, Naturw. **14**, 889, 1926.

2) H. Stobbe u. C. Schönburg, A. **402**, 187, 1913; H. Stobbe, Ber. d. d. chem. Ges. **58**, 2620, 1925; s. auch E. Erlenmeyer jun. u. A. Arnold, Liebigs Ann. **337**, 329, 1904.

3) R. Dietzel, Diss. Leipzig 1921.

4) A. Schönberg u. O. Krämer, Ber. d. d. chem. Ges. **55**, 1174, 1922; A. S. u. W. Malchow, ibid. S. 3746, A. S. u. W. Bleyberg, ibid., S. 3753. C. Weygand, Ber. d. d. chem. Ges. **57**, 413, 1924; C. W. u. A. Matthes, Liebigs Ann. **449**, 29, 1926. Siehe ferner W. Fetkenheuer u. Mitarb., Ber. d. d. chem. Ges. **60**, 2528, 1927, S. 2534. B. Nekrassow, Z. physik. Chem. **128**, 203, 1927.

5) l. c.

Es erscheint aber möglich, daß hier ein Fall von Cis-trans-Isomerie an „einfachen" Bindungen vorliegt, wobei die Stabilität der verschiedenen Lagen durch die Anwesenheit der Substituenten (R) bedingt ist. Diese Vermutung gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, daß das chemische Verhalten der farblosen Benzile keine Anzeichen für das Vorhandensein einer Superoxydgruppe bietet, und daß die Schönbergschen Isomeren gerade bei Anwesenheit derjenigen Substituenten (R) auftreten, für die die oben zitierten Messungen von Dipolmomenten zeigen, daß sie starke Anziehungskräfte aufeinander ausüben. Diese Anziehungskräfte oder m. a. W. Restvalenzen müssen aber einer freien Drehbarkeit um die einfachen Bindungen entgegenwirken, so daß eine Kombination von Hauptvalenzen und genügend großen Restvalenzen dieselben sterischen Erscheinungen hervorruft, die an Doppelbindungen bekannt sind.

Die überraschende Beobachtung von Williams, daß das Trinitrobenzol[1]) im Gegensatz zum Tetranitromethan[2]) ein beträchtliches festes Dipolmoment hat, legt folgende Erklärung nahe.

Der niedrige Wert des elektrischen Moments des p-Dinitrobenzols im Vergleich zum Hydrochinon-diäthyläther und -diacetat zeigt, daß die Anziehung, die die Nitrogruppe auf andere gleiche Gruppen ausübt, wesentlich kleiner ist, als die entsprechende der Acetyl- und Äthoxylgruppe. Es besteht deshalb die Möglichkeit, daß das Tetraeder der normalen, regulären Methanderivate des Typus $C\alpha_4$ durch die Anziehung, die die $-NO_2$-Gruppen aufeinander ausüben, nur zu einer tetragonalen Bisphenoid deformiert wird, das nach seiner Symmetrie kein Dipolmoment zeigen kann, während die stärkeren Attraktionen der Acetyl- und der Äthoxylgruppen ein Umklappen des Bisphenoides in eine Pyramide bewirken.

Im symmetrisch trisubstituierten Benzol erscheint aber auch bei einander schwach anziehenden Substituenten keine Formulierung annehmbar, bei der die Restvalenzen der Substituenten im Gleichgewicht mit Kräften sind, die zu einem dipolfreien Molekül streben, und doch ein symmetrisch gebautes, d. h. ein Molekül ohne elektrisches Moment resultiert.

Herrn Professor Debye sage ich für die Gelegenheit zu fördernden Unterhaltungen meinen ergebensten Dank.

(Eingegangen 23. März 1928.)

1) Journ. Am. Chem. Soc. **50**, 362, 1928.
2) S. vorstehende Abhandlung.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Die Beugung der Röntgenstrahlen in flüssigen Stoffen.

Von Carl Drucker.

Auf die Möglichkeit des Nachweises periodisch-variabler Struktur flüssiger Stoffe durch Beugung von Röntgenstrahlen wies zuerst W. Ostwald im Jahre 1913 hin[1]). Debye und Scherrer[2]) machten 1916 die ersten Versuche darüber an Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol und Benzol.

Die Stoffe wurden nach der von diesen Autoren ausgearbeiteten Methode mit Platin-L-Strahlen ($\lambda = 1{,}32$ Å) und Kupfer-K-Strahlen ($\lambda = 1{,}53$ Å) durchleuchtet, und zwar entweder in dünnen Bechern aus paraffiniertem Papier oder — in bisher noch nicht wiederholter Anordnung — ohne Gefäß als frei auslaufender Strahl. Alle vier Stoffe gaben Beugungsringe, die von in verhältnismäßig geringer Zahl vorhandenen Zentren herrühren mußten und, wie voraus vermutet werden konnte, krystalline Struktur nicht erkennen ließen.

Nach einigen Jahren erst folgte eine Untersuchung von E. Hückel[1]). Sie brachte Vergleiche zwischen denselben Stoffen im festen und im flüssigen Zustande, und zwar an solchen Substanzen, welche auch als Flüssigkeiten Strukturerscheinungen zeigen, also „liquokrystallin" auftreten können. Bei diesen Stoffen schiebt sich bekanntlich zwischen die Temperaturexistenzgebiete des festen und des „klarflüssigen" Zustandes das einer „trüben" Schmelze. In dieser jetzt nach Hunderten von Repräsentanten zählenden Gruppe bestehen sehr große quantitative Differenzen sowohl optischer wie thermodynamischer Art insofern, als diejenigen von ihnen, welche als trübe Schmelze deutliche Richtungseffekte aufweisen — Effekte, die zu dem Namen „flüssige Kristalle" Anlaß gegeben haben — auch relativ große, der gewöhnlichen Schmelzwärme nicht sehr fern liegende „Klärungswärme" für den Übergang der einen flüssigen Phase in die andere

1) Kolloid-Zeitschrift **13**, 121, 1913.
2) Nachr. Gött. Akad. 1916, 16.

1) Physik. Zeitschr. **22**, 561, 1921.

sowie recht scharfe „Klärungstemperatur" haben, während an anderen optische Erscheinungen nur als sehr stark temperaturempfindliche Farbenübergänge erkennbar sind, wie sie bei den kolloidähnlichen Gemischen von zwei flüssigen Stoffen im kritischen Entmischungsgebiete auftreten, und in diesen Fällen auch die Klärungswärmen sehr klein, infolge dessen also die Klärungstemperaturen gegen minimale Verunreinigung sehr empfindlich sind. Hückel hat, offenbar mit Absicht, Beispiele beider extremer Gruppen untersucht, und zwar von der ersten das p-Azoxyanisol, das p-Azoxyphenetol und das Dianisaldazin, von der anderen den Propionsäure- und den Benzoesäureester des Cholesterins. Bei allen diesen Stoffen fand er an der festen Form Raumgitterinterferenzen, an den beiden Schmelzen aber unscharfe Effekte ohne erkennbares Gitter und breite helle und dunkle Ringe um den Primärstrahl. Es besteht also auch in diesen Fällen eine gewisse Periodizität und zwar bei beiden flüssigen Formen. Hückel schließt deshalb auf das Vorhandensein von „geordneten Molekeln"[1]).

Von den Cholesterinestern könnte man nun vielleicht annehmen, daß die Beugungseffekte durch eine wenn auch geringe Zersetzungswirkung des Röntgenlichtes auf diese empfindlichen Substanzen vorgetäuscht seien, bei den viel stabileren anderen Stoffen fällt aber dieses Bedenken wohl weg. Qualitativ ist demnach auch hier die Beugungserscheinung festgestellt.

Bald darauf erschienen zwei kurze Mitteilungen von Keesom und de Smedt[2]) über das Verhalten von Wasser und kondensierten Gasen (Sauerstoff, Stickstoff, Argon) sowie von Schwefelkohlenstoff, Benzol, Äthylalkohol, Äthyläther und Ameisensäure. Es wurden Debye-Scherrer-Ringe mit Kupfer-K'-Strahlen ($\lambda = 1{,}53$ Å) und später auch mit der kurzen Welle des Molybdäns ($\lambda = 0{,}71$ Å) aufgenommen, wobei die Flüssigkeiten sich in dünnen Röhrchen aus Glas oder Glimmer befanden. Während Schwefelkohlenstoff verwertbare Resultate nicht lieferte, wurden an den anderen genannten Stoffen deutliche Beugungsringe festgestellt, auch am Argon, also einem Stoffe, dessen Molekel im flüssigen Zustande allgemein als einatomig angenommen wird, wogegen Stickstoff und Sauerstoff mehratomig sind. Der hieraus zu ziehende Schluß wird uns später beschäftigen.

De Smedt[1]) studierte dann noch einige andere organische Flüssigkeiten.

Hewlett[2]) untersuchte in Zelluloidröhrchen Benzol, Oktan und Mesitylen (symmetr. Trimethylbenzol) in der Molybdänstrahlung ($\lambda = 0{,}71$ Å) mittels Röntgenspektrometer und Ionisationskammer. Aus der Lage des Intensitätsmaximums[3]) ergaben sich auch hier wie bei den bereits genannten Autoren charakteristische Werte für die Abstände der Beugungszentren von einander in der Größe von rund 5 Ångströmeinheiten. Hewlett schließt, daß „Anzeichen kristalliner Struktur" vorhanden seien, diskutiert deren Art aber nicht näher.

R. W. Wyckoff[4]) nahm mittels Molybdänstrahlen Debye-Scherrer-Ringe von binären Gemischen aus Chlorkohlenstoff mit Benzol und Methylenjodid und aus Wasser mit Glyzerin auf, um festzustellen, ob der Beugungseffekt proportional der Zusammensetzung variiere. Wenn nämlich dies zutrifft, so wäre vermutlich die Ursache der Beugung am Atom zu suchen, da die gegenseitige Beeinflussung verschiedenartiger Molekeln wohl Abweichungen von der Additivität verursachen sollte[5]). Wyckoffs in diesem Falle nur mäßig genaue Resultate lassen solche Abweichungen vom linearen Verhalten nicht erkennen; er schließt demgemäß, daß der Effekt wahrscheinlich innerhalb der Molekel zustande komme, weist aber noch auf den bei dieser Überlegung nicht in Betracht gezogenen Einfluß etwaiger Assoziation mehrerer Molekeln hin, der sich vielleicht superponieren und das Ergebnis mehrdeutig machen könnte. Einen solchen Einfluß — bei einheitlichen Substanzen — hatten bereits Keesom und de Smedt in Betracht gezogen und sogar nachgewiesen zu haben geglaubt; man kann ihn aber heute noch nicht in Rechnung setzen, da ja die Frage der Assoziation sowohl einheitlicher Stoffe wie verschiedener im Gemische bis jetzt qualitativ wie quantitativ ungelöst ist.

Auch E. D. Eastman[6]), der mit Molybdänstrahlen festes und flüssiges Benzol nach Debye-Scherrer untersuchte, diskutiert diese Frage ohne Entscheidung; seine Resultate zeigen meh-

1) Solche „geordnete Molekeln" in liquokristallinen Stoffen hat schon E. Bose, Physik. Zeitschr. **8**, 513, 1907, **9**, 708, 1908 und später, angenommen. Er bezeichnet sie als „Molekelschwärme". Diese Vorstellung ist verwandt mit der, welche M. Born für die Wanderung des Hydratwassers von Elektrolyten im Stromgefälle entwickelt hat.

2) Versl. Akad. Amsterdam **31**, 87, 1922 und **32**, 72, 1923. Vgl. auch die Diskussion dazu in Physica **2**, 121, 1922 und später in Hand. 21. Ned. Natuuren Geneeskund. Congr., Amsterdam, April 1927.

1) Bull. Acad. Belg. **10**, 366, 1924.

2) Phys. Rev. **20**, 688, 1922.

3) Vgl. unten Fig. 8.

4) Amer. Journ. of Science **5**, 494, 1923.

5) Die Mischungskurven einer ganzen Reihe von Eigenschaften sind für Wasser—Glyzerin bekannt und verlaufen niemals linear. Vgl. Drucker und Moles, Zeitschr. phys. Chem. **75**, 430, 1910.

6) Journ. Am. Chem. Soc. **46**, 917, 1924.

reie Beugungsmaxima des flüssigen Stoffes, und zwar bei genau den gleichen Abständen der Zentren — 4,9; 2,7; 2,0; 1,5 Å — wie sie von ihm und seinen Vorgängern am festen gefunden worden sind.

Sehr eingehend haben Stewart und Morrow[1]) — mittels Molybdänstrahlen — im Ionisationsspektrometer die Abhängigkeit der Intensität des gebeugten Strahles vom Beugungswinkel bei den ersten elf Gliedern der homologen Reihe der primären einwertigen Alkohole vom Methylalkohol an bis zum Laurylalkohol ($C_{11}H_{22}OH$) untersucht. Dabei wurden in jedem einzelnen Falle zwei reelle Maxima der Beugungsintensität gefunden, und zwar eines, das, wie die Fig. 11 zeigt, fast in allen Fällen demselben Winkel entspricht und nur bei Methyl- und Äthylalkohol etwas abseits liegt, und ein zweites, kleineres, welches mit wachsender Länge der Kette sich zu kleineren Winkeln, also zu größerer Dimension des Beugungselementes verschiebt. Das erste ergibt[2]) eine konstante Größe des Elementes von 4,6 Å, das zweite eine ständige Zunahme mit einem vom dritten Gliede an konstanten Inkremente $\Delta a = 1{,}54$ Å für eine CH_2-Gruppe. Maxima höherer Ordnung wurden nicht gefunden.

In weiteren Mitteilungen berichten Stewart, Morrow und Skinner[3]) über Ausdehnung ihrer Messungen auf die Reihen der normalen Fettsäuren und der Paraffine, sowie Kampfer, Naphthalin und α- und β-Naphthol. Die konstante Elementarlänge 4,55 Å fand sich bei den normalen Ketten wieder, Verzweigung der Kohlenstoffkette erhöhte diesen Betrag; die mit der Kettenlänge wachsende Dimension konnte aber bei den Paraffinen nicht gefunden werden.

Serienuntersuchungen an organischen Stoffen hat auch I. R. Katz[4]) angestellt. (Kupferstrahlen $\lambda = 1{,}54$ Å, Durchleuchtung nach Debye-Scherrer in Glasröhrchen.) Die Stoffe entstammten sehr verschiedenen Gruppen; in der ersten Untersuchung wurde fast ausnahmslos nur ein Ring gefunden, aus dessen Durchmesser die Elementardistanz sich immer in der Größe von rund 5,5 Å ergab, mit Unterschieden von etwa ± 10 Proz., obwohl auch hochkomplexe Substanzen wie Albumine und Fette eingeschlossen waren. Ein Einfluß der Kettenverzweigung zeigte sich nicht. Nur in einigen wenigen Fällen wurde ein kleinerer Interferenzring beobachtet. In einer Fortsetzung fanden dann aber Katz und Selman[1]) in den meisten Fällen zwei Beugungsringe, bisweilen sogar noch einen dritten von kleinerem Durchmesser. Die Abstände der Zentren liegen auch hier etwa zwischen 4 und 9 Å.

Nach demselben Verfahren und mit derselben Wellenlänge untersuchten R. O. Herzog und Jancke[2]) organische Stoffe im festen und im geschmolzenen Zustande. Wie in bereits erwähnten Fällen zeigten die Schmelzen wesentlich breitere Ringe als die festen Formen und zwar in einem Teile der Fälle mehr als einen Ring.

S. M. Sogani[3]) hat eine große Anzahl von Debye-Scherrer-Aufnahmen an organischen Flüssigkeiten mittels Kupfer-K-Strahlen ausgeführt und auch an Quecksilber durch Beobachtung des reflektierten Strahles den Abstand der Beugungselemente gemessen. In diesem Falle[4]) ergab sich $a = 3{,}0$ Å; die übrigen — nach $a = \frac{\lambda}{2 \sin \frac{\vartheta}{2}}$ berechneten — Resultate zeigt die untenstehende Tabelle.

Tabelle I.

Stoff	a		Stoff	a	
Pentan	4,90		*m*-Nitrotoluol	7,25	4,07
Hexan	4,89		*p*-Nitrotoluol		4,95
Heptan	4,97		Pyridin		4,73
Oktan	4,90		Piperidin		5,06
Äthyläther	4,63		Chinolin	6,06	4,22
Glyzerin	4,49	8,5	Oleinsäure		4,85
Benzol	4,90		Ameisensäure		3,91
Cyklohexan	5,20		Essigsäure	4,4	7,6
Phenol	4,90		Buttersäure		4,82
Toluol	5,37		Laurinsäure		4,90
Anilin	5,03		Palmitinsäure		4,82
Äthylbenzol	5,37		Erukasäure		4,78
o-Xylol	6,06		Brassidinsäure		4,87
m-Xylol	6,40		Methylbenzoat		4,64
p-Xylol	6,06		Äthylbenzoat		4,54
Mesitylen	7,25	3,81	Phenetol		4,95
o-Nitrotoluol	6,80	3,81			

(In der ersten Abhandlung rechnet Sogani mit $a = \frac{\lambda}{1{,}63 \sin \frac{\vartheta}{2}}$. Wo zwei Zahlen angegeben sind, wurden zwei Ringe beobachtet.)

Das gesamte bis heute vorliegende Beobachtungsmaterial beweist also, daß alle flüssigen Stoffe die Röntgenstrahlen beugen; quantitative

1) Phys. Rev. **30**, 232, 1927.

2) Berechnet nach $a = \frac{\lambda}{2 \sin \frac{\vartheta}{2}}$.

3) Phys. Rev. **31**, 1, 10, 174, 1928; kurzer Bericht in Proc. Nat. Ac. Science **13**, 787, 1927.

4) Zeitschr. f. Phys. **45**, 97, 1927.

1) Zeitschr. f. Phys. **46**, 392, 1928.

2) Zeitschr. f. Phys. **45**, 194, 1927.

3) Ind. Journ. of Phys. **1**, 357, 1927 und **2**, 97, 1927.

4) Statt dieses einen Wertes hat I. A. Prins nach der Spektrometermethode mit K-Strahlen von Zink ($\lambda = 1{,}43$), Kupfer ($\lambda = 1{,}54$) und Eisen ($\lambda = 1{,}94$) drei gefunden: 2,84, 1,41, 1,04 Å (Physica **6**, 315, 1926).

Übereinstimmung der verschiedenen Ergebnisse besteht aber noch nicht[1]). Schon die Zahl der nach der Debye-Scherrer-Methode gefundenen Ringe wird ungleich angegeben, und es ist sogar behauptet worden, daß mehrere Ringe, die in einer Untersuchung gefunden worden waren, tatsächlich nichts weiter seien als ein einziger, dessen Schärfe von innen nach außen abnehme (s. darüber unten). Diese experimentellen Differenzen werden wohl bald geklärt werden; sie haben ihre Ursache offenbar nicht nur in der Versuchstechnik, sondern auch darin, daß verschiedene Stoffe sehr verschiedene Schärfe der Aufnahme zulassen. Als Beispiele dafür seien hier die Bilder 1—6 reproduziert, welche meist der Abhandlung von Sogani (Nr. 6 der von Katz und Selman) entnommen sind. Soviel ist jedoch sicher, daß man in keinem Falle die feststehende Struktur eines Kristallgitters beobachtet hat. Die Abstände der Beugungszentren, welche aus Ringphotogrammen oder Spektrometerkurven abgeleitet wurden, liegen meist in der Nähe von etwa 5 Å, ihre Genauigkeit wird im Mittel auf 0,1 Å geschätzt werden dürfen; danach bestehen zweifellos reelle Unterschiede zwischen den verschiedenen Stoffen, aber die quantitativen Schlüsse auf Beziehungen zur chemischen Konstitution lassen sich in manchen Fällen vorläufig vielleicht noch nicht sicher begründen.

Das bisher wichtigste positive Resultat dürfte der Befund von Stewart, Morrow und Skinner sein, nach dem in homologen Reihen eine mit der Länge der Kohlenstoffkette wachsende und eine konstante Distanz von 4,6 Å auftreten. Hiernach liegt die Vermutung sehr nahe, daß diese Abstände mit Länge und Breite des von der Einzelmolekel beanspruchten Raumes zu identifizieren seien, und dafür scheint unter anderem die nahe Übereinstimmung dieser Zahlen mit den an den festen Stoffen gefundenen Gitterkonstanten zu sprechen. Diese Tatsache wird von mehreren Autoren auch eingehend diskutiert, besonders von Stewart, Morrow und Skinner. Aus einer Anzahl von Abhandlungen, die meist im Braggschen Institute entstanden sind[2]), entnimmt man, daß feste Stoffe verschiedener Typen von Kohlenstoffketten drei charakteristische Distanzen aufweisen, von denen zwei in der homologen Reihe konstant gleich 4,0 bis 4,2 und 3,7 Å bleiben, während die dritte mit der Länge der Kette um 1,2 bis 1,3 Å für eine CH_2-Gruppe zunimmt, bei Säuren, Ketonen und einigen anderen Gruppen aber um rund 2,0 Å oder auch etwas mehr. Das Ketteninkrement beträgt nun nach Stewart, Morrow und Skinner bei flüssigen Alkoholen 1,54 Å, bei Fettsäuren im Mittel 2,0 Å, und der konstante Abstand, wie bereits erwähnt, etwa 4,6 Å.

Dimensionen der gleichen Größe leiten sich auch aus der Dicke und Breite von Films auf Wasser ab. Faßt man solche gemäß Langmuirs für Adsorptionsschichten entwickelter Hypothese als Lagen von molekularer Dicke auf, bei der alle Molekeln dicht nebeneinander senkrecht zur Oberfläche stehen[1]), so kann man Länge und Breite der molekularen Elementarzelle berechnen. Adams[2]) umfassende Untersuchungen an solchen Schichten haben nun den Querschnitt des Raumes der Molekel einer normalen Fettsäure zu $21 \cdot 10^{-16}$ cm², also, falls er quadratisch ist, die Breite zu $4{,}6 \cdot 10^{-8}$ cm² ergeben, in genauer Übereinstimmung mit dem schon erwähnten Beugungswerte. Das gleiche Resultat findet sich in anderen Fällen. Berechnet man nun danach die Länge der Molekularzelle, so entspricht auch diese dem Röntgenbefunde, und das Längeninkrement für eine Methylengruppe beträgt wieder 1 bis 2 Å. Auf diese jedenfalls wichtige Übereinstimmung nach ganz verschiedenen Methoden gewonnener Werte und auch auf die kleinen Differenzen der Breite, wie sie sich anscheinend bei Stoffen mit und ohne Seitenketten ergeben, gründen einige Autoren ziemlich weitgehende chemisch-konstitutive Schlüsse; wir wollen aber diese nicht besprechen, da sie vor Klärung der unten zu erörternden theoretisch-prinzipiellen Vorfragen wohl kaum als gesicherte Ergebnisse betrachtet werden dürfen[3]).

1) Z. B. findet Sogani, wie die Tabelle zeigt, für Essigsäure zwei Werte 4,4 und 7,6, wogegen Morrow (l. c.) zu 4,17 und 5,9 kommt. Ferner hat Morrow für alle Fettsäuren zwei Maxima gefunden, während bei Sogani nur die Essigsäure zwei ergibt. (S. Tabelle II.)

2) A. Müller, Journ. Chem. Soc. **123**, 2043; G. Shearer, ebenda **123**, 3152; A. Müller u. G. Shearer, ebenda **123**, 3156, 1923; A. Müller u. W. B. Saville, ebenda **127**, 599; W. B. Saville u. G. Shearer, ebenda **127**, 591, 1925. S. ferner Trillat, Ann. de Physique **6**, 5, 1926; Gibbs, Journ. Chem. Soc. **125**, 2622, 1924; Piper, Brown u. Dyment, Journ. Chem. Soc. **127**, 2194, 1925.

1) Diese plattenartige Anordnung wird für den Fall von mehreren übereinanderliegenden Schichten nach Friedel als „smektisch" bezeichnet (σμῆγμα, Seife), im Gegensatze zu der „nematischen" (νῆμα, Faden), bei welcher die gestreckten Molekeln oder Molekelketten einzeln liegen.

2) Proc. Roy. Soc. London A **99**, 336, 1921; **101**, 452, 516, 1922; **103**, 676, 1923.

3) Man darf auch nicht zu genau rechnen, schon weil die Filmsubstanzen und das Wasser, auf dem sie ausgebreitet sind, einander etwas lösen. Adam findet auf Wasser, das ein wenig Salzsäure enthält, den größeren Querschnittswert $25 \cdot 10^{-16}$, und Stewart und Morrow deuten dies auf Lagenänderung der Molekeln, welche durch deren polaren Charakter und die Ladungen der Salzsäureionen verursacht seien. Die Erklärung liegt aber mindestens zum Teile in der löslichkeiterniedrigenden Wirkung der starken Salzsäure auf die nur partiell dissoziierten Fettsäuren.

Cyklohexan

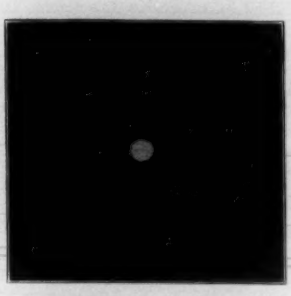


Fig. 1.

Mesitylen

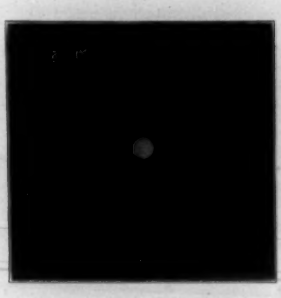


Fig. 2.

Oktan

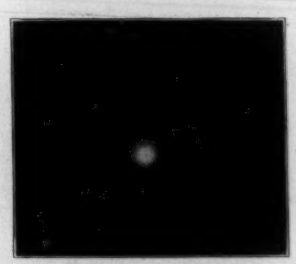


Fig. 3.

Anilin

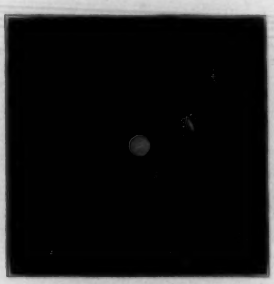


Fig. 4.

Phenetol

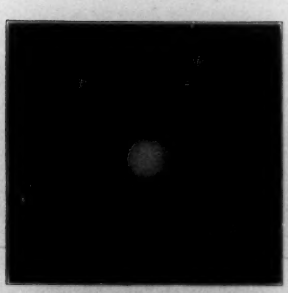


Fig. 5.

Orthoameisensäure-Isobutylester

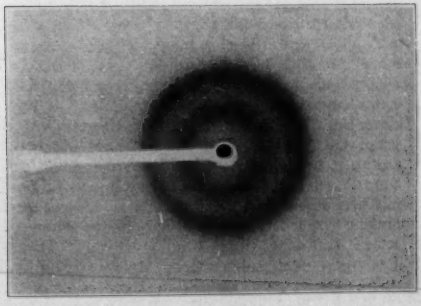


Fig. 6.

Übersicht.

	Sogani	Hewlett	Katz	Keesom u. de Smedt	Stewart u. Morrow	a'''
Benzol[1])	4,90	4,8	4,7	4,98	—	5,9
n-Oktan	4,90	5,0	4,6	—	—	7,2
Anilin	5,03	—	4,8	—	—	6,0
Pyridin	4,73	—	4,6	—	—	5,7
Piperidin	5,06	—	4,9	—	—	6,2
Glyzerin	4,49, 5,5	—	4,45	—	—	5,35
Aethyläther	4,63	—	—	4,6	—	—
Ameisensäure	3,91	—	3,7	3,7	3,65, 5,7	4,5
Essigsäure	4,4, 7,6	—	4,1	—	4,17, 5,9	—
n-Buttersäure	4,82	—	4,6	4,29, 2,46	4,64, 8,5	6,5
Methylalkohol	—	—	3,7	—	4,3, 5,8	4,6
Äthylalkohol	—	—	4,1	4,0	4,4, 8,0	5,2
Mesitylen	7,15, 3,81	6,3	—	—	—	6,9
Cyklohexan	5,2	—	6,1	—	—	6,3

Was übrigens die Zahlenwerte selbst betrifft, so muß beachtet werden, daß für die Berechnung aus den Röntgenaufnahmen sowohl die Formel von Bragg $a = \frac{\lambda}{2 \sin \frac{\vartheta}{2}}$ benutzt wird, wie die von Debye-Ehrenfest $a = \frac{\lambda}{1{,}63 \sin \frac{\vartheta}{2}}$, so daß also ein allgemeiner Vergleich aller vorliegenden Resultate eine Umrechnung voraussetzt, und daß auch die rein geometrischen Ansätze für die molekulare Elementarzelle verschieden sind.

Dieser auf eine Molekel entfallende Raum erscheint in einigen Rechnungen, z. B. bei Adam und Stewart und Morrow, als vierseitiges Prisma, in dem man die Molekel selbst mit beliebiger Form annehmen kann — etwa als Rotationsellipsoid —, in anderen Fällen wird dichte Kugelpackung angenommen, wobei die Molekel selbst oder ihr Wirkungsraum als Kugel erscheint und je nach Art der Packung das der Einzelmolekel zukommende Volumen etwas verschieden ausfällt. Setzen wir den Raum jenes aus Dichte, Molargewicht und Avogadroscher Zahl berechneten Elementarprismas gleich eins und denken es als Würfel, so erfüllt eine solche Kugel bei kubischer Packung nur den Raum 0,524 und die Distanz a' zweier Molekularzentren ist gleich dem Kugeldurchmesser, also der Kantenlänge eines jener Würfel. Bei einem zentrierten kubischen Gitter ergibt sich dagegen der Zentralabstand zu $a'' = 1{,}09\, a'$. Keesom und de Smedt, die als erste die Beugungsdistanzen mit den aus der Dichte berechneten Molekularlängen verglichen haben, sowie andere Autoren setzen für den Abstand $a''' = 1{,}33\, a'$. Diese Rechnung mit sphärischen Molekularräumen kann natürlich mit den Ergebnissen der Röntgenbeobachtungen nur dann in Vergleich gesetzt werden, wenn entweder nur ein einziges Beugungsmaximum vorliegt oder das Auftreten von mehreren anderweit erklärt wird. Keesom und de Smedt haben auch in der Tat für ihren zweiten Beugungsring bei den kondensierten Gasen und die drei Ringe bei Wasser eine solche Erklärung gegeben. Diese und der dagegen erhobene Widerspruch werden uns noch beschäftigen.

Zur Orientierung über diese Zahlenverhältnisse und Rechnungen schließen wir hier eine kleine Zusammenstellung an, in der einige von verschiedenen Autoren gefundene Werte (in Ångströmeinheiten) nach der Braggschen Formel berechnet sind. In der letzten Kolumne stehen die Zahlen $a''' = 1{,}33\, a'$ gemäß dem Ansatze von Keesom und de Smedt.

Die von verschiedenen Autoren gefundenen Abstände stimmen also untereinander ziemlich gut und vertragen sich auch mit den aus der Dichte abgeleiteten Molekulardimensionen. Da diese natürlich nur näherungsweise berechnet werden können, so sind zwar quantitative Schlüsse vorläufig noch nicht zu begründen[1]), immerhin ist die Koinzidenz beider Zahlengruppen offenbar von Bedeutung.

Der Anschluß an die Keesom-de Smedtsche Formel bessert sich, wenn statt der Braggschen Formel $a = \frac{\lambda}{2 \sin \frac{\vartheta}{2}}$ die von Debye-Ehrenfest benutzt wird, welche alle Abstände um rund 23 Proz größer ergibt. Diese ist aber abgeleitet für den Fall der Beugung an den Atomen von zweiatomigen Molekeln, welche weit voneinander entfernt sind. Bei Flüssigkeiten darf dies wohl

1) Eastman: 4,83. Debye und Scherrer: 4,97, 2,73, 2,00, 1,50.

1) Wir brauchen deshalb auch nicht auf den von Katz geltend gemachten Umstand einzugehen, daß die Keesom-de Smedtsche Beziehung immer weniger gut erfüllt sei, je mehr die Molekelform von der Kugel abweiche.

kaum angenommen werden, große Dichteänderung des Objektes muß vielmehr den Verlauf der Intensitätskurve wesentlich beeinflussen (s. unten).

Aber auch wenn man von quantitativen Einzelheiten absieht, bleibt erst noch die wichtige Vorfrage zu lösen, wie denn eigentlich die Beugung erfolgt: infraatomar, d. h. innerhalb des Atoms, inframolekular (interatomar), also an den Atomen innerhalb der Molekel, oder intermolekular, d. h. außen an der Molekel oder auch — eine ebenfalls zur Diskussion gezogene Möglichkeit — an komplexen Molekelgruppen.

Der erste Fall ist theoretisch noch nicht formuliert und also vorläufig wegzulassen. Der zweite, die Beugung am Atom, ist a priori besonders wahrscheinlich, aber die Entscheidung darüber, ob er allein oder zusammen mit dem dritten auftritt, kann erst in Zukunft gefällt werden. Sie ist nicht durch die Untersuchung eines Stoffes zu erbringen, der im flüssigen Zustande einatomig ist, wie man vom flüssigen Argon annimmt, an dem Keesom und de Smedt zwei Maxima fanden. Denn in diesem Falle wird ja die Molekel mit dem Atom identisch. Zweiatomige Molekeln mit verschiedenen Atomen, etwa die Halogenwasserstoffe, sind noch nicht untersucht.

Da die kondensierten Gase zwei Maxima gaben, Wasser sogar drei, so schlossen Keesom und de Smedt auf Vorhandensein von komplexen Molekeln und knüpften daran weitere Vermutungen über die zwischen den als Di- bzw. als Quadru- oder Oktopole aufgefaßten Molekeln bestehenden Kraftfelder. Man kann aber auch mit Stewart und Morrow auf verschiedene Orientierung der — nicht kugelförmigen — Molekeln zum Primärstrahle, also verschiedene Distanz beugender Atome in der Molekel schließen.

Auch aus der Tatsache läßt sich kein bestimmter Schluß ableiten, daß, wie Stewart, Morrow und Skinner gefunden haben, bei Stoffen, welche schon als Gase, erst recht also im flüssigen Zustande, assoziiert sind, die molekularen Längen wesentlich größer sind als bei solchen, welche für monomolekulare Flüssigkeiten gehalten werden. Denn wenn ein Stoff total dimer wird, so bildet er entweder die halbe Zahl Einzelmolekeln von doppelter Größe oder die einfachen Molekeln treten paarweise in gegenseitige Abhängigkeit („lockere Bindung" nach Nebenvalenzen), und wie sich dieser Unterschied in der Beugung äußert, ist noch unbekannt[1]).

1) Partielle Dimerie entspricht einem Stoffgemische, sollte also die Zahl der Beugungsmaxima erhöhen.

Nicht vergessen darf man auch den schon erwähnten Befund von Katz, daß sehr komplizierte Stoffe, wie Eiweiß und Polysaccharide, nahezu die gleichen Abstände geben wie Stoffe mit viel kleineren Molekeln.

Eine Klärung der Verhältnisse wird wohl erst dann eintreten, nachdem man die einzelnen Fälle theoretisch gesondert, d. h. festgestellt hat, was für jeden von ihnen zu erwarten ist. Von den hierfür entwickelten Ansätzen betrachten wir zunächst den von Raman und Ramanathan[1]).

Da eine Flüssigkeit keine stehende periodische Struktur hat[2]), so wird das Problem auf der Grundlage der Smoluchowski-Einsteinschen Schwankungstheorie betrachtet, nach welcher lokale Dichteschwankungen bestehen, die gemäß Wahrscheinlichkeitsbeziehungen räumlich und zeitlich wechseln, und es wird die hierauf beruhende Theorie der Streuung des sichtbaren Lichtes auf die Beugung von kurzen Wellen übertragen.

Die Lichtstreuung in einem idealen Gase ist proportional der Dichte, in einem nicht idealen dem Produkte aus (relativer) Kompressibilität und Quadrat der Dichte. Bei sehr dichten Gasen und bei Flüssigkeiten tritt hierzu noch der den Brechungsindex μ enthaltende Faktor $\left(\frac{\mu^2+2}{3}\right)^2$.

Die Röntgenwellen sind nicht mehr groß gegen die molekularen Dimensionen, mithin wird die für die starr hintereinander angeordneten Schichten fester Körper gültige Formel $a = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \frac{\theta}{2}}$ bei Flüssigkeiten nicht richtig bleiben. Sind aber die Beugungswinkel klein, also die Abstände der Beugungselemente einigermaßen groß, so kann die Formel noch näherungsweise zutreffen. Danach sollen Flüssigkeiten einen von innen nach außen an Schärfe stark abnehmenden Ring geben, was — nach Ansicht der Verfasser — die Aufnahmen von Keesom und de Smedt auch zeigen[3]). Daraus ergibt sich die Vorstellung eines „strukturellen Spektrums" in der Flüssigkeit, das ein Intensitätsmaximum bei derjenigen Wellenlänge hat, welche dem Abstande zweier Molekeln (Beugungszentren) gleich ist.

1) Proc. Ind. Assoc. for Cultiv. of Science **8**, II, 127, 1927.

2) Solche ist auf einem anderen Gebiete allerdings gelegentlich angenommen worden, nämlich von Ghosh und später von E. Wilke (Zeitschr. f. phys. Chem. **121**, 401, 1926, **125**, 420, 1927) bezüglich der kubischen Anordnung der Ionen in Elektrolytlösungen.

3) Andere Aufnahmen mit mehr als einem Maximum, wie etwa die oben reproduzierten Bilder und das Diagramm Fig. 11, lagen damals noch nicht vor.

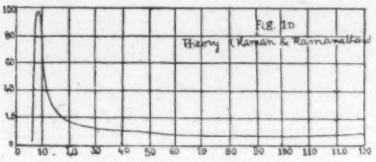


Fig. 7.

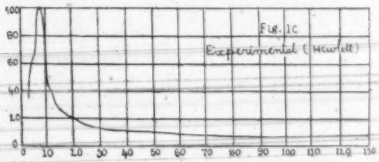


Fig. 8.

Der gesamte Intensitätsverlauf stellt sich dar als Funktion des mittleren Abstandes — hier λ_0 genannt — der relativen Kompressibilität β und des durch die Dichteschwankung[1]) auf λ_1 verkleinerten Abstandes proportional zu

$$\frac{1}{k \cdot T \cdot \beta} \cdot \lambda_0^3 \cdot \left[1 - \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_0}\right)^3\right]^2 \cdot d\lambda_1 ,$$

wo T die absolute Temperatur und k die molekulare Gaskonstante bedeuten. Hiernach wird ein Intensitätsverlauf nach Fig. 7 zu erwarten sein[2]). Raman und Ramanathan vergleichen diese mit der von Hewlett (s. o.) tatsächlich gefundenen Kurve Fig. 8, die ihr sehr ähnlich ist. Wir wollen hierzu auch noch die folgenden drei Diagramme betrachten, von denen Nr. 9 der Beugung durch freie Atome, Nr. 10 der an dem

Fig. 9.

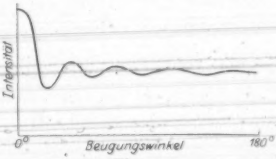


Fig. 10.

Debye-Ehrenfestschen Modell der weit getrennten zweiatomigen Molekeln entspricht[1]) und endlich Nr. 11 einen Auszug aus den von Stewart und Morrow an normalen Alkoholen gewonnenen Kurven zeigt. Hier erkennt man deutlich wiederum das vor dem großen Hauptmaximum

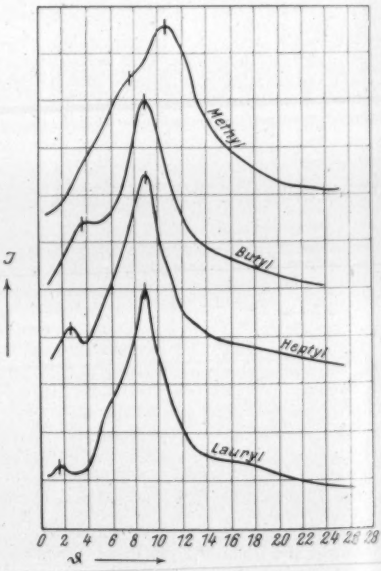


Fig. 11.

1) Diese Dichteschwankungen müssen natürlich auch als eine Art räumlicher Periodizität aufgefaßt werden, von der Kristallstruktur unterschieden durch die Abhängigkeit der Lage von der Zeit und — wenigstens von nichtkubischer — durch das Fehlen bevorzugter Richtungen. Vielleicht haben die Autoren, welche eine kristallverwandte Struktur der flüssigen Stoffe annehmen, wie Hückel, Keesom und de Smedt, Hewlett, Stewart und Morrow, sich davon ein ähnliches Bild gemacht wie Raman und Ramanathan. Darauf deutet wenigstens der Vorschlag von Stewart und Morrow, Flüssigkeiten als „kybotaktisch" (κύβος, Würfel) geordnet aufzufassen, was bedeuten soll, daß nicht etwa ganze Kristallfragmente in ihr vorhanden sind, sondern eine definierte räumliche Anordnung trotz Beweglichkeit der Molekeln besteht („a type of molecular arrangement wherein there is combined mobility of the component molecules and yet a recognizable space array"). Mit der oben erwähnten Strukturauffassung von Ghosh und E. Wilke hat dieser Vorschlag nichts zu tun.

2) Die Abszisse gibt Beugungswinkel an, die Ordinate Intensitäten; ebenso in den folgenden Figuren.

1) Beide entnommen aus Zernike u. Prins (s. S. 281).

liegende kleine, welches schon Hewlett gefunden hatte, das aber Raman und Ramanathan auf mangelhafte Reinheit des Primärlichtes zurückführen wollten. Es muß als reell betrachtet werden, und daraus folgt, daß die eben erwähnten theoretischen Überlegungen noch nicht ausreichen, wenn sie auch den wichtigen Einfluß von Dichte und besonders Dichteschwankung formuliert und weitgehend aufgeklärt haben[1]). Es ist aber jedenfalls nun der Weg zu weiterer Entwicklung gewiesen. Gelingt es, wie Debye[2]) betont, verdünnte Gase hinreichend genau zu untersuchen, so erfährt man, wie die Beugung an der Einzelmolekel und ihren Atomen erfolgt, und kann dann an den flüssigen Substanzen den intermolekularen Effekt studieren. Debye entwickelt darum die Theorie der Beugung an voneinander unabhängigen Einzelmolekeln oder — genauer gesprochen — an starren Kugeln, deren jede eine Molekel einhüllt. Es tritt dann eine Zerstreuungsfunktion mit einem von Wellenlänge und Kugeldurchmesser bestimmten Maximum auf. Bildung von komplexen Molekeln ist hierfür nicht wesentlich. Den Typus dieses Verlaufes zeigt die für einen speziellen Fall berechnete Kurve Fig. 12.

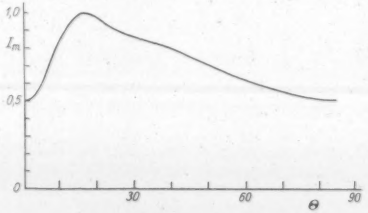


Fig. 12.

Diesem Gesamteffekt der Molekel wird sich ein von ihren einzelnen Atomen verursachter superponieren. Da nun die molekulare Wirkung eine Funktion der Gasdichte ist, so wird eine bei verschiedenen aber immer kleinen Drucken aufgenommene Serie die Summe des konstanten inframolekularen und des dichtevariablen „äußeren" Effektes liefern und durch Extrapolation auf die Dichte Null zu der lediglich von den Atomen verursachten Wirkung führen.

Weiterhin zeigt Debye, daß Abnahme der Dichte die Form der Intensitätskurve bei zweiatomigen Molekeln bis zum Verschwinden des der Beugung an der Molekel entsprechenden Maximums ändert, während ein zweites, welches dem interatomaren Effekte zukommt, bestehen bleibt. Dies zeigt Fig. 13 für die relativen Dichten

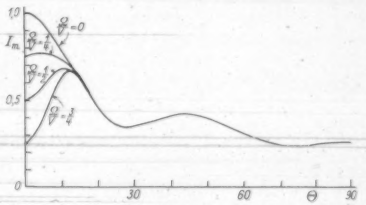


Fig. 13.

von der des idealen Gases $\left(\frac{\Omega}{V}=0\right)$ bis zu $\frac{\Omega}{V}=\frac{3}{4}$, was dem Flüssigkeitszustande entspricht.

Dieser rationelle Weg verspricht wohl die besten Erfolge. Erst an seinem Ende aber wird man wohl an das besonders den Chemiker interessierende Problem der flüssigen Gemische und der in diesen bestehenden gegenseitigen Abhängigkeit der Komponenten (Verbindungen und komplexe Molekeln) herantreten können. Für den Nachweis komplexer Molekeln in reinen Flüssigkeiten gibt es bis heute noch kein Kriterium, und auch auf spezifische Effekte (optische Methoden, besonders Absorption) hat man noch keines begründen können[1]). Die Röntgenanalyse wird vielleicht ein solches liefern, aber es ist wohl nicht wahrscheinlich, daß die bisher benutzten kurzen Wellen, die wesentlich auf das stabile Atom und die kleine Einzelmolekel ansprechen, auf große Komplexe hinreichend scharf reagieren werden[2]). Hierfür wird man sich wohl längerer Wellen — etwa von 10 bis 100 Å — bedienen müssen, deren Versuchstechnik für diesen Zweck noch zu schaffen ist.

1) In allgemeiner Fassung wurde die Anwendung der Schwankungstheorie auf unseren Fall auch von Zernike und Prins (Zeitschr. f. Phys. **41**, 184, 1927) vorgenommen.

2) Physik. Zeitschr. **28**, 135, 1927.

1) Vgl. betreffs des Standes dieser Frage: Dolezalek, Zeitschr. phys. Chem. **64**, 727, 1908 und später; Lenard, Probleme komplexer Moleküle, Heidelberg 1914; Drucker, Zeitschr. phys. Chem. **68**, 616, 1909 und „Molekularkinetik und Molarassoziation", Leipzig 1912.

2) G. L. Clark (Nature **120**, 119, 1927) schließt aus seinen Ergebnissen, daß Polymerie, Gelquellung, sogar Solvatation bereits heute mittels der Beugung der Röntgenstrahlen erkannt werden könne. „... *X*-ray science has apparently reached the stage wherein it may analyse all matter in any form whatsoever". Aber ganz so weit sind wir wohl noch nicht.

(Eingegangen 23. März 1928.)

BESPRECHUNGEN.

E. Marx, Handbuch der Radiologie, IV. Bd., 3. Teil: Glühelektroden von O. W. Richardson, Technische Anwendung der Glühelektroden von H. Rukop, Flammenleitung von E. Marx. 2. Aufl. Gr. 8°. XVI u. 724 S. Mit 190 Fig. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1927. M. 48.—, geb. M. 50.—.

Von der zweiten Auflage des Marxschen Handbuches liegt nunmehr auch der Band über Glühelektroden und Flammenleitung vor.

Er enthält als ersten Abschnitt Richardsons Bearbeitung des Gebietes „Glühelektroden", übersetzt von A. Karolus. Auf 260 Seiten bespricht der Verfasser der Reihe nach die verschiedenen älteren Theorien der Elektronenemission heißer Körper, die Temperaturabhängigkeit der Emission, den Einfluß von Gasen auf die Emissionseigenschaften insbesondere von Platin und Wolfram und die Energieverhältnisse der Elektronenemission. Auch die Aussendung positiver Ionen durch heiße Metalle und Salze und bei chemischen Vorgängen wird ausführlich besprochen.

Da dieser von Richardson verfaßte Teil mit dem Jahre 1922 abschließt, wurden Ergänzungen zu den einzelnen Abschnitten in Form eines „Nachtrages" notwendig, der in dankenswerter Weise von E. Rupp besorgt wurde und in Kürze auf 30 Seiten die Besprechung der theoretischen und experimentellen Arbeiten der letzten Jahre bringt, die ja für das ganze Gebiet der Thermionik von fundamentaler Bedeutung geworden sind (μ-Thermodynamik, monomolekulare Schichten). Leider muß man feststellen, daß diese Art der Behandlung weder dem heutigen Schwerpunkt der thermionischen Probleme gerecht wird, noch die Übersichtlichkeit der Darstellung fördert, zumal durch die Besprechung der vielen nur noch historisches Interesse beanspruchenden Arbeiten im Hauptteil dem Leser sowieso der Überblick über das Gebiet außerordentlich erschwert wird.

Entsprechend der großen Bedeutung, die dieses Teilgebiet der Physik für die Technik gewonnen hat, ist der technischen Anwendung der Glühelektroden ein selbständiger zweiter Abschnitt in der neuen Auflage gewidmet worden, der von H. Rukop verfaßt wurde. In konzentrierter, doch außerordentlich übersichtlicher Weise wird auf 120 Seiten ein Überblick über die Theorie und Praxis der Glühelektrodengleichrichter-, Eingitter- und Mehrgitter-Röhren sowie ihrer Schaltungen gegeben. Zahlreiche Abbildungen aus der Praxis geben einen Überblick über den Umfang der technischen und kommerziellen Bedeutung, die die Thermionik in den letzten Jahren gewonnen hat. Bei den Photographien wünschte man sich vielleicht hier und da, daß bei einer Neuauflage ihre Inhaltshöhe sich der musterhaften Konzentration des Textes mehr anschließen würde.

Im dritten Teil dieses Bandes (280 S.), der vom Herausgeber selbst stammt, wird in bemerkenswert übersichtlicher und vollständiger Darstellung das Gebiet der Flammenleitung behandelt: Die typischen elektrischen Eigenschaften der Flamme, die Messung ihrer Leitfähigkeit, Beweglichkeit und Verschiebung in Flammengasen und schließlich die Theorie der Flammengase. W. Espe.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Systemnummer 6: Chlor. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Bearbeitet von R. J. Meyer, Stellvertretender Redakteur Erich Pietsch. 8. Aufl. Gr. 8°. XVI und 442 S. Mit 9 Fig. Berlin, Verlag Chemie G.m.b.H. 1927. M. 68.—.

Es ist bei diesem Handbuch (im Gegensatz zu manchen älteren Unternehmungen gleicher Art) besonders begrüßenswert, daß die Einzelbände dank der vorzüglichen Organisation in so rascher Folge erscheinen können. So darf man hoffen, nach Fertigstellung ein ziemlich in einem Guß entstandenes Werk in Händen zu haben, für den Benutzer ein nicht zu unterschätzender Vorteil. So ist Ende vorigen Jahres der Band Chlor der Öffentlichkeit übergeben worden, von den bisherigen der umfangreichste. Die an dieser Stelle bei Besprechung der übrigen Bände hervorgehobenen Prinzipien in der Verarbeitung des Materials kehren hier wieder, so daß sich ein nochmaliges Eingehen erübrigt. Referent kann gerade bei diesem Bande aus eigener Erfahrung bestätigen, daß er für den Benutzer nicht nur ein vollständiger Literaturnachweis, sondern geradezu eine extrem gründliche Monographie darstellt. Das System der tabellenartigen Übersichten über ganze Stoffklassen, hier insbesondere bei der „Übersicht über die Chloride" recht weit ausgebaut, dürfte zumal der vergleichenden Forschung viel wertvolles Material liefern, das bisher mühsam aus der Originalliteratur gesammelt werden mußte.

Vereinzelte Inhomogenitäten und Fehler fallen demgegenüber nicht ins Gewicht und lassen sich hoffentlich zukünftig noch mehr wie bisher schon vermeiden. G.-M. Schwab.

R. Mügge, Über warme Hochdruckgebiete und ihre Rolle im atmosphärischen Wärmehaushalt. (Veröffentl. d. geophysik. Inst. d. Univ. Leipzig. Dir.: Prof. Dr. L. Weickmann). Zweite Serie. Spezialarbeiten aus dem geophysik. Inst. Bd. 3. Heft 4. S. 240—266. Mit 7 Fig. im Text. Leipzig 1927.

Neben den kalten, niederen Hochdruckgebieten, welche sich rein thermisch leicht erklären lassen, unterscheiden wir in der Meteorologie noch hochreichende Maxima, welche durch hohe Temperatur der Troposphäre und tiefe Temperatur der Stratosphäre gekennzeichnet sind. Da nun für die Abhängigkeit der vertikalen Temperaturverteilung unserer Atmosphäre von der geographischen Breite eine inverse Beziehung besteht in dem Sinne, daß über den Tropen die Troposphäre warm, die Stratosphäre sehr kalt ist und über dem Pole umgekehrt, so lag der Gedanke nahe, die warmen Hochdruckgebiete unserer Breiten durch meridionale Verschiebung, d. h. eine die ganze Atmosphäre umfassende Luftversetzung aus Süden zu erklären.

Mügge bringt nun in der vorliegenden Arbeit zwei Beispiele hoher Antizyklonen, bei denen die vorige Erklärung nicht zutrifft; an Hand von Temperatur- und Strömungskarten der Substratosphäre

wird gezeigt, daß es sich in beiden Fällen um die Ausbildung abgeschlossener stratosphärischer Kälteinseln mit selbständigem Druck- und Windsystem handelt, ein Zusammenhang mit der Äquatorialfront also nicht besteht. Mügge sucht nur in Anlehnung an die klassische Arbeit von Emden „Über Strahlungsgleichgewicht und atmosphärische Strahlung" das Zustandekommen der Stratosphärentemperaturen mit Hilfe der Strahlungstheorie zu erklären. Nach Emden ist die Stratosphärentemperatur wesentlich bestimmt durch die kurzwellige Zustrahlung A und die langwellige Rückstrahlung B; Strahlungsgleichgewicht in einer Atmosphärenschicht herrscht, wenn die Absorption gleich der Emission ist, also die Gleichung $dA = dB$ oder $A - B = R =$ Constans erfüllt ist. Emden behandelt rechnerisch nur den speziellen Fall $R = O$ oder $A = B$ und findet hierbei unter der Annahme mittlerer Verhältnisse für die Temperatur am Boden + 12°, für die Temperatur der Stratosphäre − 60°, also gute Übereinstimmung mit den Beobachtungsergebnissen; für die vertikale Temperaturabnahme in der Troposphäre und ebenso für die Abhängigkeit der Stratosphärentemperatur von der geographischen Breite dagegen ergeben sich große Widersprüche.

Mügge betrachtet nun den Fall des Allgemeinen Strahlungsgleichgewichts $A - B = R$; hierbei sind $R > O$ oder $A > B$ Gebiete unserer Erdoberfläche, in denen die Einstrahlung überwiegt, also die Tropen bis etwa 35° Breite, $R < O$ oder $A < B$ Gebiete, in denen die Ausstrahlung überwiegt, also die mittleren Breiten und die Polarzone. Mügge folgert nun weiter, daß infolge des meridionalen Temperaturgefälles in der Troposphäre durch horizontale Konvektion Wärmemengen in den unteren Schichten fort- oder herbeigeschafft werden. Hierdurch wird der in dem Weltenraum zurückgehende Strom langwelliger Strahlung B in den Einstrahlungsgebieten vermindert, in den Ausstrahlungsgebieten vermehrt, was auf die Temperatur der hohen durch diese Strahlung geheizten Luftschichten großen Einfluß haben muß. Mügge vermag aus der bekannten Zustrahlung J (effektive Sonnenstrahlung) und den tatsächlich in der Stratosphäre beobachteten Temperaturen den meridionalen Wärmestrom Rq zu berechnen und kommt hierbei zu Werten, welche mit den von anderer Seite gefundenen Beträgen gute Übereinstimmung zeigen.

Die Arbeit von Mügge ist für die Erklärung der tiefen Stratosphärentemperaturen über warmen Hochdruckgebieten grundlegend. Peregrin Zistler.

B. Haurwitz, Beziehungen zwischen Luftdruck- und Temperaturänderungen. Ein Beitrag zur Frage des „Sitzes" der Luftdruckschwankungen. (Veröffentl. d. geophysik. Inst. d. Univ. Leipzig. Dir.: Prof. Dr. L. Weickmann). Zweite Serie-Spezialarbeiten aus dem geophysik. Inst. 3. Band. 5. Heft. S. 267—335. Mit 17 Tabellen, 16 Fig. u. 4 Tafeln. Leipzig 1927.

Die vorliegende Arbeit knüpft an an eine Untersuchung von Schedler „Über den Einfluß der Lufttemperatur in verschiedenen Höhen auf die Luftdruckschwankungen am Erdboden". Schedler hat aus der bekannten barometrischen Höhenformel $P = p \cdot e^{\frac{g z_m}{R T_m}}$ durch Differentation eine Gleichung für die Bodendruckänderung gewonnen von der Form $dP = \frac{P}{p} dp - P \frac{g z_m}{R T_m^2} dT$; in ihr wird das erste Glied auf der rechten Seite als Druck- oder Restglied auch als primäre Welle, das zweite Glied als thermischer Einfluß auch sekundäre Welle bezeichnet. Für $dT_m = o$ also konstante Mitteltemperatur folgt $dP = \frac{P}{p} dp$; diese Formel ist vielfach so gedeutet worden, daß eine geringe Druckänderung in der Höhe eine große Bodendruckänderung bewirke. Der physikalische Vorgang ist dagegen folgender: Ein bestimmter Massenzuwachs in der Höhe z, dem eine bestimmte Bodendruckänderung entspricht, wird die unterhalb z liegende Luftsäule komprimieren, wobei der größte Teil der zugeführten Masse unterhalb z zu liegen kommt, von einem Barometer in z also nicht mehr registriert wird. Die Formel gibt nach eingetretenem Gleichgewichtszustand wohl die Beziehung zwischen Druckänderung oben und unten, läßt aber keinen Schluß auf Ursache und Wirkung zu. Die beiden Glieder auf der rechten Seite obiger Gleichung sind außerdem keineswegs voneinander unabhängig; ein Massenzuwachs oder eine Druckzunahme in der Höhe wird infolge Kompression die darunterliegende Luftschicht adiabatisch erwärmen, wodurch ein Teil des oberen Druckanstiegs kompensiert wird, ebenso werden Temperaturänderungen irgendeiner Schicht von Massenänderungen der anderen Schichten begleitet sein. Neben diesen Bemerkungen zur Schedlerschen Arbeit werden von Haurwitz im 1. Teil die Höhen- und Temperaturänderungen an der Stratosphärengrenze, die Vorgänge am Erdboden, die Zusammenhänge zwischen Bodendruck, Mitteltemperatur und Druck in der Höhe, adiabatische Änderungen, sowie Änderungen der Luftdichte theoretisch erörtert.

Der zweite Teil bringt eine statistische Untersuchung der Beziehungen zwischen Druck- und Temperaturänderungen in der Atmosphäre, der eine Einteilung in Gruppen nach Änderungen am Boden und an der Stratosphärengrenze zugrunde liegt. Die Ergebnisse, welche sich in der Hauptsache in eine Vorzeichenregel zusammenfassen lassen, sind kurz folgende: Teilweise ist das Vorzeichen der Temperaturänderung in Troposphäre und Stratosphäre dasselbe, teilweise ist es in der mittleren Troposphäre entgegengesetzt; bei einer Anzahl von Gruppen wurde gefunden, daß die Temperaturänderung in der Troposphäre und Stratosphäre gerade entgegengesetzt ist. In der Mehrzahl der Fälle muß die Erklärung der interdiurnen Bodendruckänderungen in Vorgängen der Troposphäre gesucht werden, in anderen Fällen in Troposphäre und Stratosphäre zugleich und nur in 18 Proz. der Fälle in der Stratosphäre allein.

Die synoptische Bearbeitung zweier Fälle im 3. Teil bestätigt das Ergebnis der Statistik; im ersten, weitaus häufigeren Falle wird der Bodendruck durch die Temperaturänderung der Troposphäre bestimmt, im zweiten Falle sind die Massenänderungen in den höheren Schichten ausschlaggebend.

Zahlreiche Tabellen und Figuren belegen und illustrieren die gefundenen Resultate. Die vorliegende Arbeit bildet einen wertvollen Beitrag zur Frage des „Sitzes" der Luftdruckschwankungen und hat mit manchen Unklarheiten aufgeräumt. Leider muß man, wie so oft in der Meteorologie, auch auf Grund der Untersuchungen von Haurwitz wieder feststellen, daß die Beziehungen zwischen Luftdruck- und Temperaturänderungen unserer Atmosphäre sich nicht einfacher, sondern komplizierter gestalten, als bisher angenommen wurde. Peregrin Zistler.

P. P. Kondratzkij, Theoretische Farbenlehre. 1. Teil. Kolorostatik (Lehre vom Gleichgewicht der Farben). Gr. 8°. VIII u. 46 S. Mit 14 Fig. Twerj, Chem. Labor. d. Prolet. Werkstätten. März 1927. Brosch. 85 Kopeken.

Inhalt: Der Verfasser baut auf der Tatsache, daß man bunte Farben durch optische Mischung zu Grau vereinigen (= ins Gleichgewicht bringen) kann, eine Farbenlehre auf, Kolorostatik genannt, in der die Farbe als komplexe Größe behandelt und durch die Gleichung

$$y = w + v/2\ [1 + \cos(x_0 - x)]$$

dargestellt wird.

Die Grundlage dieser mit Methoden der Mechanik aufgestellten Farbenlehre bildet das „farbige Gleichgewicht". Darunter versteht der Verfasser denjenigen Zustand, in dem sich zwei oder mehr Farben gegenseitig zu Grau mischen lassen. Zum optischen Mischen dient ihm der Farbkreisel, den er als Meßgerät „Kolorometer" nennt. Ein Satz bunter, möglichst reinfarbiger Kreisscheiben mit einem radialen Einschnitt sowie eine weiße und eine schwarze Kreisscheibe dienen zum Vergleichen mit dem als kleineren Kreis auf das Kolorometer aufgesteckten Prüfling. Bei Rotation des Kolorometers erhält er zwei konzentrische Kreise, die sich auf Gleichfarbigkeit einstellen lassen. Er gibt dann in Prozenten die Größe der Sektoren an, die an der Ermischung der zu messenden Farbe beteiligt sind. Den Schwarzanteil gibt er jedoch nicht erst an, „da er in der Rechnung nirgends auftritt".

Der Verfasser scheidet dann zunächst bunte und unbunte Farben; den letzteren schreibt er eindimensionale Ordnung zu, während er die bunten Farben der allgemeinen Auffassung entsprechend als dreidimensional annimmt und für sie drei Maßzahlen festlegt. Er unterscheidet weiter bei den bunten Farben trübe und reine Farben: reine Farben nennt er solche, die entweder nur einen Schwarz- oder nur einen Weißanteil oder überhaupt keinen unbunten Anteil aufweisen. Unter gesättigten Farben versteht er Farben ohne Zusatzweiß. Wird in solchen Farben der Schwarzgehalt immer geringer, was ja nur eine Steigerung der Helligkeit bedeutet, so nähert sich die Farbe der (idealen) Vollfarbe.

Die Entstehung des farbigen Eindruckes erklärt der Verfasser durchaus analog der üblichen Betrachtungsweise: von einer Oberfläche wird ein Teil des Lichtes aller Wellenlängen absorbiert, ein anderer Teil remittiert, außerdem wird noch Licht bestimmter Wellenlängen absorbiert, so daß das gesamte remittierte Licht sich zusammensetzt aus Licht aller Wellenlängen (= Weiß) und Licht bestimmter Wellenlängen (= Farbe). Jedoch kommt der Verfasser im Anschluß hieran gänzlich unvermittelt zu dem Schluß, die Menge des Lichtes bestimmter Wellenlängen, die absorbiert wird, müsse gleich der des remittierten Lichtes der übrigen Wellenlängen sein.

Der Verfasser führt nun einige neue Begriffe ein. Er nennt die Menge des weißen remittierten Lichtes die „unbunte Masse" und die Menge des bunten Lichtes (d. h. die Lichtmenge, von der nach seiner Annahme die Hälfte absorbiert und die Hälfte remittiert wird!) die „bunte Masse" einer Farbe. Dann bezieht er diese Massen auf die Fläche, von der sie remittiert werden und gelangt so zu den Begriffen „unbunte Spannung" bzw. „bunte Spannung". Die gesamte remittierte Lichtmenge heißt „farbige Gesamt-Masse". Bezieht er diese auf die Fläche, so erhält er die Definition des „Albedo". (Diesen Begriff wollen wir jedoch, um uns nicht von der sonst üblichen Vorstellung vom Albedo beirren zu lassen, mit dem von Dr. A. Klughardt[1]) eingeführten Wort „Bezugshelligkeit" wiedergeben, da die beiden Begriffe sich vollkommen decken). Für die unbunte Spannung führt er den Buchstaben w und für die bunte Spannung v ein. Dann ergibt sich für die Bezugshelligkeit

$$A = w + \frac{v}{2}.$$

Den Farbton einer Farbe definiert der Verfasser als das Merkmal, durch das sich zwei Farben von gleicher Bezugshelligkeit und gleichem Weißanteil unterscheiden. Er nimmt 36 ganze Farbtöne an, die je 10 Winkelgraden des Kreises entsprechen. Der Farbton soll eine direkte Funktion eines „Winkelparameters" x sein. Er wird mit einer Ordnungszahl (allgemein: X) bezeichnet, und es besteht folgende Beziehung zwischen x und X:

$$X = 0{,}1\,x.$$

Schließlich wird noch die „Konzentration" der Farbe eingeführt. Dies bedeutet das Verhältnis der halben bunten Spannung zur Bezugshelligkeit, auf 100 bezogen:

$$C = 100\,\frac{V}{2A}.$$

(Dies stellt eine Größe dar, die von Dr. A. Klughardt in der oben angezogenen Arbeit „Buntheit" einer Farbe genannt worden ist, da sie das farbige Aussehen charakterisiert. Er bezieht sie allerdings auf 1 und bezeichnet sie mit $\varkappa$).

Der Verfasser verwendet zur Charakteristik einer Farbe diese drei Größen A, X und C. Er schreibt sie dann als Farbsymbol in folgender Form:

$$Z = [A\,(X)\,C].$$

Für die Rechnung jedoch muß er die Größen w, x und v verwenden. Die Umrechnungsformeln gibt er an:

$$A = w + v/2 \qquad X = 0{,}1\,x \qquad C = 100\,v/2A$$

$$w = A\,\frac{100 - C}{100} \qquad x = 10\,X \qquad v = \frac{2AC}{100}.$$

Nach diesen Festlegungen kommt er zur Aufstellung der „Grundsätze der Kolorostatik". Er nennt dabei ein konjugiertes Farbenpaar ein solches, das bei Mischung Grau ergibt. Die Farbtöne dieser beiden nennt er, wie üblich, komplementär. Er gelangt schließlich zu folgenden beiden Hauptgrundsätzen:

1. Jedem Farbton ist ein komplementärer zugeordnet.

2. Die bunten Massen zweier im Gleichgewicht befindlichen Gegenfarben sind einander gleich.

Mittels dieser Sätze sucht der Verfasser die Farbe mathematisch zu erfassen. Er betrachtet zunächst die Remissionskurve, die die remittierte Lichtmenge über den Wellenlängen angibt. Er weiß nun, daß zwar einer bestimmten Kurve eine ganz bestimmte Farbe entspricht, daß aber umgekehrt eine Farbe die verschiedensten Remissionskurven haben kann. Er zieht daher Vergleiche mit der Mechanik, wo zwei Kräfte zu nur einer Resultierenden vereinigt werden können, jedoch jede Kraft in beliebig viele und beliebig gerichtete Komponenten zerlegt werden kann. Um die Rechnung zu ermöglichen, zerlegen wir die Kräfte in Komponenten, die zu den Achsen eines festen Koordinatensystems parallel sind. Warum, so

1) Dr. A. Klughardt, Farbmessungen an glänzenden Oberflächen. Leipziger Monatsschrift für Textilindustrie. 1927/6. 7.

meint der Verfasser, kann ich nicht auch aus der Mannigfaltigkeit der Remissionskurven mir die auswählen, die für die Rechnung zu verwenden sind. Er erhält diese Kurve, die er dann das „kanonische Spektogramm" einer Farbe nennt, indem er, allerdings nur unter Hinweis auf das Experiment als Beweis für die Richtigkeit der Methode, folgende Gleichung dafür aufstellt:

$$y = w + \frac{v}{2}[1 + \cos(x_0 + x)] .$$

Das ergibt dann eine Cosinuslinie, deren Minimum (bei $180 + x_0$) den Betrag w hat und deren Maximum bei x_0 $w + v$ beträgt (x_0 ist der Winkelparameter der Farbe). Diese Gleichung diente dem Verfasser zur Berechnung von Mischfarben, und da nach seinen Angaben die Rechnungen mit den Versuchsresultaten übereinstimmten, sieht er hierin den Beweis für die Richtigkeit seiner Theorie. Er addiert optisch zwei Farben mit den Parametern w_1, v_1, x_1 und w_2, v_2, x_2. Bei der Mischung entsteht eine Farbe, die durch die Gleichung

$$Y = W + \frac{V}{2}[1 + \cos(\xi - x)]$$

dargestellt wird. Er findet dann

$$\tan\xi = \frac{v_1 \cdot \sin x_1 + v_2 \sin x_2}{v_1 \cdot \cos x_1 + v_2 \cos x_2}$$

$$V = \frac{v_1 \sin x_1 + v_2 \cdot \sin x_2}{\sin\xi} = \frac{v_1 \cdot \cos x_1 + v_2 \cdot \cos x_2}{\cos\xi}$$

$$W = w_1 + w_2 + \frac{(v_1 - v_2) - V}{2} .$$

Um nun weitere mathematische Untersuchungen zu ermöglichen, betrachtet er die Farbe als komplexe Größe, die aus dem Skalar w und dem Vektor v besteht, denn die bunte Spannung ist eine gerichtete Größe, deren Richtung durch den Winkelparameter des Farbtons angegeben wird. Daher sind die bunten Spannungen nach den Rechengesetzen der Vektorenrechnung zu behandeln. Analog der Mechanik, wo sich Kräfte dann im Gleichgewicht befinden, wenn ihre Resultierende gleich O wird oder, anders ausgedrückt, ihre Vektoren ein geschlossenes Krafteck bilden, so herrscht Gleichgewicht der bunten Spannungen, wenn ihre Vektoren ein geschlossener „Farbeck" bilden.

Auf Grund der aufgestellten Lehrsätze schildert nun der Verfasser, wie beispielsweise ein Satz von 6 Bezugs-Farbscheiben, die er zum Ermischen der zu messenden Farbe auf dem Kolorometer braucht, geeicht wird. Er findet zunächst die Winkelabstände der 6 Farbtöne von einander und bezieht sie dann auf den Farbton des äußersten spektralen Rot, dem er den Winkelparameter o bzw. 360 erteilt. Außerdem findet er für jede Farbscheibe eine Konstante, die zur Umrechnung der abgelesenen Sektorgröße in die bunte Spannung erforderlich ist. Er vereinigt dann diese Konstanten mit den Winkelparametern und deren Sinus- und Cosinusfunktion und einigen anderen Hilfsrechengrößen in einer Tabelle, die für alle Messungen, die mit diesem Farbscheibensatz ausgeführt werden, gültig ist.

Im letzten Kapitel seines Buches gibt er schließlich drei Beispiele der Anwendung seiner Methode: eins für die Messung der Bestimmungsstücke, eins für die Einstellung einer Farbe bei gegebenen Bestimmungsstücken und eins für die Berechnung und Einstellung der Gegenfarbe. Es wäre nun zur endgültigen Beurteilung der Theorie notwendig, die Angaben mit anderen, genaueren Hilfsmitteln, als es der primitive Farbkreisel ist, nachzuprüfen.

Im übrigen weist der Verfasser in seiner Schrift mehrfach auf den zweiten und dritten Teil seiner Farbenlehre hin, die noch erscheinen sollen: Kolorodynamik (= Lehre von den Farbstoffen) und Koloro-Ästhetik (= Farbenharmonielehre).

Referat, in der Wissenschaftlichen Abteilung der Deutschen Werkstelle für Farbkunde zu Dresden am 29. Mai 1927 gehalten von Manfred Richter.

Der russische Titel lautet:

П. П. Кондрацкий, Теоретическая Колористика; часть I: Колоростатика. (Учение о цветовом равновесии). Издание сотрудников Химической Лаборатории Тверской Пролетарской Мануфактуры. Тверь. 1927 г. Цена 85 коп.

A. Boutaric, Thermodynamique et Chimie. Nach der zweiten Auflage des Werkes von P. Duhem. Gr. 8°. VI und 651 S. Mit 181 Fig. Paris, Librairie scientifique. J. Hermann. 1926. Fr. 70.—.

Diese Neuauflage der „Leçons de thermodynamique et chimie à l'usage des chimistes" von Duhem wurde unter weitgehender Erhaltung des Originals nur unter Anpassung an die neueren Fortschritte durchgeführt, um den Namen des Autors, der nach Ansicht Boutarics in der nichtfranzösischen Literatur zu wenig genannt wird, der Vergessenheit zu entreißen.

Für einen mathematischen Schriftsteller ist bekanntlich gerade die französische Sprache in besonderem Maße „eine gebildete Sprache, die für ihn dichtet und denkt". So zeichnet sich auch dieses Werk gegenüber zahlreichen gleichen Themas durch eine ganz ungemein instruktive Darstellungsweise aus. Die Verständlichkeit wird durchaus nicht durch einen dem gebrachten Material etwa nicht entsprechenden Umfang gewonnen. Unterstützt ist die klare Sprache durch eine große Zahl klarer Abbildungen, von denen besonders die anschaulichen Raumdiagramme mehrvarianter Systeme Erwähnung verdienen.

Der Inhalt ist der, den jedes vollständige Lehrbuch der Thermodynamik in ihrer Beziehung zur Chemie besitzen muß. Hauptsätze, Phasenregel, Massenwirkungsgesetz werden mit ihren Anwendungen vollständig behandelt. Die Auffassung der thermodynamischen Denkweisen ist dabei weniger eine besonders tiefe oder vielseitige, als eine einheitliche; alle Ableitungen werden vom Gesichtspunkt der freien Energie aus gegeben. Dem Umfang des Buches nach kommt der dritte Hauptsatz, der auf einigen Seiten und in veralteter Fassung besprochen wird, allzu kurz weg. Demgegenüber wird, im Sinne einer gewissen französischen Schule, ein zu großer Wert auf die sog. „falschen Gleichgewichte" gelegt. Daß es sich dabei zum Teil um echte, aber metastabile Gleichgewichte, zum Teil nur um Einstellungsverzögerungen handelt, kommt nicht genügend zum Ausdruck. Am Schluß hat der Bearbeiter, etwas über den Rahmen des Themas hinausgehend, ein kurzes Kapitel über Katalyse angefügt, in dem jedoch mehr auf die Probleme hingewiesen, als die vorhandenen Lösungsansätze gegeben werden.

Nichtsdestoweniger scheint das Werk als Lehrbuch ausgezeichnet gelungen zu sein.

G.-M. Schwab.

J. Spielrein, Lehrbuch der Vektorrechnung. 2. Aufl. XVI u. 434 S. Mit 62 Abb. Stuttgart, Konrad Wittwer. 1926. Leinenband M. 27.—.

Das Buch ist bestimmt für den wissenschaftlich arbeitenden Ingenieur und soll den verschiedenen Fachrichtungen wie Elektrotechnik, Festigkeitslehre, Turbinenbau in gleicher Weise dienen. Sein Zweck ist nicht, den physikalischen oder technischen Inhalt der verschiedenen Disziplinen, sondern die Vektorrechnung selbst zu lehren. Über den Wert der Vektorrechnung spricht sich der Verfasser ausführlich im Vorwort aus.

Das Buch zerfällt in drei Kapitel: Vektoralgebra, Vektoranalysis, Affinorrechnung. Den Abschluß bildet eine sehr ausführliche Formelsammlung. Die Aufnahme der Affinor-Rechnung dürfte dem Leser, der nicht alle Originalarbeiten studieren will, sehr willkommen sein, da letztere nicht nur in der Nomenklatur und Schreibweise, sondern auch in der Auffassung stark voneinander abweichen.

Die Darstellung ist sehr ausführlich und leicht verständlich. Obgleich nur wenige mathematische Vorkenntnisse vorausgesetzt sind, werden doch auch die schwierigsten Gebiete in methodischem Aufbau vorgeführt. Maßgebend für die ganze Anlage des Buches ist der didaktische Gesichtspunkt, daß, wie jede andere Disziplin, auch die Vektorrechnung nur durch Übung erlernt werden kann. Am Schluß jedes Paragraphen sind Aufgaben gestellt, welche selbst ebenso wie ihre Lösungen noch wichtige, im Text nicht berücksichtigte, Einzelheiten enthalten.

Das Buch kann bestens empfohlen werden.

Druck und Ausstattung sind sehr gut.

Schachenmeier.

W. Brückmann, Börnsteins Leitfaden der Wetterkunde. In 4. Auflage neu bearbeitet. Gr. 8°. VI u. 284 S. Mit 69 Abb. u. 22 Tafeln. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn A.-G. 1927. M. 15.—, geb. M. 17.—.

Die rasche Entwicklung der Meteorologie nach dem Kriege, die zu teilweise ganz neuen Anschauungen führte, machte eine Neubearbeitung des im Jahre 1913 in 3. Auflage erschienenen Leitfadens der Wetterkunde von R. Börnstein notwendig. Prof. Brückmann hat diese Aufgabe in ausgezeichneter Weise gelöst, so daß das Buch, ohne seinen früheren Umfang wesentlich zu vergrößern, eine überaus klare und umfassende Übersicht über den jetzigen Stand der Meteorologie gibt.

Einen wesentlichen Fortschritt bedeutet schon die Neueinteilung der Materie: Die ursprünglichen drei Abschnitte über Luftfeuchtigkeit, Bewölkung und Niederschlag wurden folgerichtig in ein Kapitel „Der Wasserdampf der Atmosphäre" zusammengefaßt. Die Kapitel über Luftdruck und Wind wurden weiter vorangesetzt; die große Wichtigkeit, welche nach der Polarfronttheorie den „Luftbewegungen" zukommt, machte eine völlige Neubearbeitung dieses Abschnitts erforderlich. Die Loslösung der Wettervorhersage von der Luftelektrizität und ihre Vereinigung mit dem Kapitel Wetterdienst unter der gemeinsamen Überschrift „Synoptische Meteorologie" ist gleichfalls viel zweckentsprechender; ergänzend fanden hier auch die neueren Untersuchungen über Witterungsperioden Aufnahme. Neu ist das Kapitel über „Optische Erscheinungen", sowie die früher verstreute Beschreibung der „Meteorologischen Instrumente" in einem eigenen Schlußkapitel. Hervorzuheben wäre ferner die teilweise neue Darstellung der Strahlungsvorgänge, sowie die Aufnahme einiger wichtiger theoretischer Ableitungen, welche den Wert des Buches besonders für den Physiker bedeutend erhöhen. Volles Lob verdient wieder die Ausgestaltung mit klaren Textfiguren und prächtigen Tafeln, sowie das reichhaltige Literaturverzeichnis.

Der vorliegende Leitfaden der Wetterkunde kann jedem Physiker sowie jedem Studierenden der Meteorologie wärmstens empfohlen werden.

Peregrin Zistler.

Vorlesungsverzeichnis für das Sommersemester 1928.

Technische Hochschule Aachen. **Starke:** Experimentalphysik II, 4, Übungen im physikalischen Laboratorium, 4 und 2, für Vorgeschrittene, 4; Anleitung zu selbständigen physikalischen Untersuchungen, tägl. — **Seitz:** Theorie der Wechselströme, 2; Experimentalphysik, enzyklopädischer Kurs, 2; Übungen im physikalischen Praktikum, 2; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, tägl. — **Polis:** Klimatologie, 2; Aerologie, 1; Ausgewählte Kapitel der Meteorologie, 1; Meteorologische Technik, 1, Übungen, 2—4. — **Kirschbaum:** Photographie, 1, Übungen, 4; Ergänzungen zur Experimentalphysik, 1. —

Universität Berlin. **Nernst:** Experimentalphysik: Mechanik, Wärme, Akustik, 5; Physikalisches Kolloquium (mit v. Laue), 2 *g*; Physikalische Forschungsarbeiten (mit Wehnelt, Pringsheim, Hettner und Czerny), tägl. — **Schrödinger:** Mechanik deformierbarer Körper, 4; Theoretisch-physikalische Übungen, 1 *g*. — **Hettner:** Theorie der Wärme, 4. — **Czerny:** Wärmestrahlung, experimenteller Teil, 1. — **v. Laue:** Optische Beugungserscheinungen, 2; Physikalisches Proseminar (mit Einstein, Pringsheim und Hettner), $1^1/_2$. — **Paschen:** Grundlagen spektroskopischer Forschung, 2. — **Pringsheim:** Elektrizitätsleitung in nichtmetallischen festen Körpern, 2 *g*; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene, 8. — **Bothe:** Röntgenphysik, 1. — **Weißenberg:** Röntgenographische Strukturbestimmung, 1. — **Ladenburg:** Elektrooptik: Lichtelektrischer Effekt, Starkeffekt u. ä., 1. — **Kiebitz:** Über die physikalischen Grundbegriffe der Elektrotechnik, 1. — **Grotrian:** Theorie und Praxis der spektroskopischen Instrumente, 1. — **Henning:** Grundlagen und Methoden der Temperaturmessung, 1. — **Byk:** Nicht-euklidische Geometrie und Relativitätstheorie, 2 *g*. — **Meitner:** Physikalisch-radioaktive Untersuchungen, tägl. — **Schüler:** Atombau und periodisches System, 1. — **Kallmann:** Über Ionisation und Dissoziation von Molekülen durch Licht und Elektronen, 1 *g*. — **Szillard:** Korpuskularstrahlen, 1 *g*; Besprechung neuerer Arbeiten zur Quantentheorie (mit Neumann v. Margitta), $1^1/_2$ *g*. — **Westphal:** Physik des täglichen Lebens, 1. — **Blasius:** Praktische Übungen für Fortgeschrittene, 7. — **Wehnelt:** Physikalisches Anfängerpraktikum, 7, Ergänzungen, 1 *g*; Physikalisches Praktikum für Pharmazeuten, 3; Praktikum zur Erlangung von Handfertigkeit für das naturwissen-

schaftliche Arbeiten, 3. — **Reichenbach:** Naturphilosophisches Kolloquium, 2 *g*; Das physikalische Weltbild der Gegenwart, 1. — **v. Ficker:** Dynamische Meteorologie, 2; Wetterverhältnisse der Alpen, 1 *g*; Anleitung zur Ausführung meteorologisch-klimatologischer Arbeiten (mit Knoch), tägl. *g*. — **Less:** Allgemeine Klima- und Wetterkunde, 1; Landwirtschaftliche Klimakunde, 1. — **Kähler:** Meteorologische Optik, 1. — **Knoch:** Quellenwerke der Meteorologie und Klimatologie, 1. — **Hergesell:** Über die Instrumente der aerologischen Forschung, insbesondere solcher, die im Flugzeug zu verwenden sind, nach Vereinbarung, *g*. — **Marcuse:** Luftfahrt, allgemeine Darstellung ihrer wissenschaftlichen und technischen Grundlagen, mit Lichtbildern, Demonstrationen und Exkursionen, $1^1/_2$. — **Bartels:** Ebbe und Flut des Erdkörpers und der Atmosphäre, 1. —

Technische Hochschule Dresden. Dember: Experimentalphysik II: Elektrizität und Magnetismus, Gasentladungen, Kathoden- und Röntgenstrahlen, 5; Physikalisches Praktikum I, 3 und 6, II, einschließlich Laboratoriumstechnik, 9; Praktikum für größere physikalische Arbeiten, 20; Physikalisches Seminar, 14 tägig, 1 *g*. — **Luther:** Ausgewählte Kapitel aus der wissenschaftlichen Photographie, 2 *g*; Photographisches Praktikum für Anfänger, 4 und 8, für Fortgeschrittene, 4, 8 und 12; Selbständige Arbeiten, 2, 4, ganz- und halbtägig. — **Toepler:** Theoretische Physik: Elektrizität und Magnetismus, 3, Übungen 14tägig, 2; Ausgewählte Abschnitte aus der theoretischen Physik, 2; Größere physikalische Arbeiten, ganztägig; Hochspannungspraktikum, ausgewählte Aufgaben für Fortgeschrittene, 6; Kolloquium über Strahlenforschung (mit Wiedmann und Saupe), 4 wöchentlich, 2 *g*. — **Wiedmann:** Fluoreszenz, Phosphoreszenz und Lichtelektrizität, 1; Röntgentechnische und spektroskopische Übungen, 3; Selbständige Arbeiten, ganztägig. — **Saupe:** Medizinisch-röntgentechnisches Praktikum, 14tägig, 2. — **Alt:** Ausgewählte geophysikalische Probleme, 1. — **Goldberg:** Kinematographie, 1 *g*. — **Klughardt:** Die Berechnung der optischen Systeme I: Farbenfehler, sphärische Aberration, Sinusbedingung, mit Übungen, 2; Die photographischen Objektive, 1; Einführung in die analytisch-optischen Rechenverfahren, 1. —

Universität Graz. Benndorf: Experimentalphysik: Wärmelehre, 3; Besprechung spezieller geophysikalischer Probleme (mit Wegener), 2; Physikalische Übungen für Anfänger I (mit Rumpf), 6, II, 9; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. außer Sonnabend, *g*; Besprechung physikalischer Fragen (mit Hess und Radakovic), 2 *g*. — **Hess:** Experimentalphysik II, 5; Physikalische Besprechungen, 1 *g*. — **Rumpf:** Ausgewählte Kapitel aus der neueren Elektrizitätslehre, 2. — **Rosenberg:** Übungen in der Anstellung physikalischer Schulversuche, 3. — **Radakovic:** Mechanik, 5; Seminar für theoretische Physik, 2 *g*. — **Hillebrand:** Astromechanik (Fortsetzung), 5. — **Wegener:** Theoretische Meteorologie II: Optik, Akustik, Elektrizität der Atmosphäre, 3. —

Universität Greifswald. Krüger: Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 4; Physikalisches Praktikum für Naturwissenschaftler, 6, für Mediziner, 2; Anleitung zu selbständigen physikalischen Untersuchungen, tägl.; Besprechung neuerer physikalischer Arbeiten: Kolloquium (mit Seeliger), $1^1/_2$. — **Seeliger:** Theorie der Wärme, 4; Übungen und Ergänzungen zur Thermodynamik, 14tägig, 2; Theorie der festen und flüssigen Isolatoren, 1; Anleitung zu selbständigen Untersuchungen, tägl. — **Reinkober:** Der Magnetismus, 1; Einführung in das Physikalische Praktikum II: Maßeinheiten und Meßmethoden in Elektrizität und Optik, 1 *g*; Physikalisches Handfertigkeitspraktikum, 3. — **Mierdel:** Phys. Grundlagen der Elektromedizin, 2. —

Technische Hochschule Karlsruhe. Gaede: Physik I B, 2, II B, 2; Physikalisches Laboratorium, 6; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, nach Vereinbarung. — **Peppler:** Allgemeine und physikalische Meteorologie I, 3; Angewandte (synoptische und aeronautische Meteorologie), 2; Meteorologische Übungen I, 4. — **Riede:** Geometrische Optik: Optische Instrumente, 2; Röntgenstrahlen, 1. — **N. N.:** Grundlagen der theoretischen Physik, 2. —

Technische Hochschule Prag. Tuma: Physik, 5; Technische Physik, 3; Physikalisches Praktikum, 3 und 6. — **Lichtenecker:** Ausgewählte Kapitel der Physik: Atom- und Spektrallinien, 2. — **Koerner:** Allgemeine Wärmelehre, 2. — **Spitaler:** Meteorologie und Klimatologie, 3. —

Technische Hochschule Stuttgart. Regener: Physik II: Wärme, 2, IV: Elektrische Wellen und Optik, 3; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 3, für Fortgeschrittenere, 6; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten in der Physik, tägl. außer Sonnabend; Physikalisches Kolloquium (mit Ewald), $1^1/_2$. — **Ewald:** Theoretische Physik IV: Optik, 4, Übungen, 2; Seminar über Atomphysik (mit Fues), 1—2; Anleitung zu Arbeiten aus dem Gebiet der theoretischen Physik, nach Vereinbarung. — **Fues:** Atomphysik: Klassische und Quantenstatistik, 2. — **Braunbek:** Physikalische Messungen, 2; Sondergebiet der technischen Physik, 1. — **Glocker:** Röntgenpraktikum für Anfänger, 3, für Fortgeschrittene, 3; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten im Röntgenlaboratorium, nach Vereinbarung; Materialprüfung mittels Röntgenstrahlen, 1. — **Wigand:** Meteorologische Übungen, 2. —

Universität Wien: Jäger: Wärmelehre, 5; Die kinetische Theorie der Lösungen, 1 *g*; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, tägl. *g*; Besprechungen neuerer Arbeiten, 1 *g*. — **Meyer:** Die radioaktiven Substanzen, 3; Wissenschaftliche Arbeiten für Vorgeschrittene, tägl. *g*; Radioaktives Praktikum (mit Przibram), 3 *g*. — **Ehrenhaft:** Experimentalphysik II, 5; Mathematische Ergänzungen für Physiker usw., 1 *g*; Demonstrationsergänzungen, 2 *g*; Seminar: Aus der Physik der mikroskopischen und submikroskopischen Materie, 1 *g*; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, tägl. *g*. — **Schweidler:** Experimentalphysik II, 5, Demonstrationsergänzung, 1 *g*; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, tägl. *g*. — **Thirring:** Theorie der Wärme II, 5; Eigenwertprobleme der mathematischen Physik, 1; Seminar für theoretische Physik, 1 *g*; Proseminar für theoretische Physik, 1 *g*. — **Haschek:** Physikalisches Praktikum, 6; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, 12; Physikalische Apparate und Versuchsanordnungen, 2. — **Kottler:** Theorie der Strahlung, 5. — **Przibram:** Experimentelle Atomistik (Fortsetzung), 3. — **Haas:** Theorie der Linienspektren, 1. — **Smekal:** Kristallphysik II: Elektrische Eigenschaften, Metallische Stromleitung, 2; Partielle Diffe-

tentialgleichungen der Physik II, 3; Physikalisches Praktikum für Chemiker und Naturhistoriker, 6. — **Hauer:** Repetitorium für Physik, 2. — **Mache:** Kinetische Gastheorie, 2. — **Sirk:** Einführung in die theoretische Physik: Elektrizität und Optik, 3; Vektoranalysis, 2. — **Flamm:** Neuere Statistik, 1. — **Konstantinowski:** Ausgewählte Kapitel aus der Theorie der Fernsprechtechnik II, 1. — **Ettenreich:** Glühlampentechnik, 2. — **Kirsch:** Proton und Elektron, 1; Die Theorie der magmatischen Zykeln, 1. — **Stetter:** Massenspektroskopie, 1. — **Exner:** Erdmagnetismus und Luftelektrizität, 3; Besprechung neuerer Arbeiten aus Meteorologie und Geophysik, 2 *g*. — **Conrad:** Klima der Roßbreiten, 2. — **Schwedler:** Erdmagnetismus, Apparate und Meßmethoden, 1. —

Technische Hochschule Wien. Mache: Physik, 3; Ausgewählte Kapitel der Physik, 2; Spezialvorlesungen aus Physik, 2; Physikalisches Praktikum I, 8 und 4, II, 30. — **Flamm:** Physik: Wärmetheorie, 5; Theorie der Elektrizität, 3; Kinetische Theorie der Materie, 1. — **Aigner:** Physik, 4. — **Smekal,** Partielle Differentialgleichungen der Physik, 3; Kristallphysik II, 2. — **Bauer:** Theorie des Atombaues und der Spektren, 2. — **Schmidt:** Wetter und Klimalehre, 2. —

Berichtigung.

Über den Einfluß des Grenzkontrastes auf Präzisionsmessungen.

(Berichtigung zum Aufsatz in dieser Zeitschrift **29**, 1 u. f. 1928.)

Infolge eines Zeichenfehlers sind mir leider einige Schreibfehler unterlaufen, die ich mir zu berichtigen erlaube:

In Fig. 8 S. 16, 2 muß der Nullkreis statt bei der Ordinate 1,5 bei der Ordinate **3,0** eingezeichnet werden. Infolgedessen muß es im Text statt 1,5 lauten:

3,0 auf S. 17, 2 Zeile 13 von unten
18, 1 „ 2 „ oben
30, 1 „ 13. 17, 27 v. oben
30, 2 „ 1 v. oben u. Zeile 2 v. unten
31, 1 „ 21 „ „

und muß heißen richtig auf S. 30, 2 von oben

Zeile 1: a) **schwache** Treibung . . .
„ 4: b), c), e) können . . .
„ 5: . . . Momente **a**) und d) . . .
„ 10: . . . um $+\frac{0{,}18 - 0{,}64}{2} = 0''{,}076$ zu **spät** registriert . . .

und muß gestrichen werden Seite 31, 2 letzter Absatz. Außerdem sind im Literatur-Verzeichnis zwei Druckfehler stehen geblieben. Es muß richtig heißen: bei III: **H.** Struve, bei XXXI: **E.** Hartwig.

München 24. März 1928. Dr. A. Kühl.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Böhmischen Technischen Hochschule Prag Dr. techn. Jaroslav Dedek für Zuckerfabrikation und Erzeugung der Kohlehydrate.

Ernannt: Der Privatdozent für Philosophie der Mathematik an der Universität Göttingen Dr. Hans Lipps zum a. o. Professor ebenda, der Observator am Preußischen Meteorologischen Institut bei Potsdam Professor Dr. Karl Knoch zum a. o. Professor an der Universität Berlin, Professor Dr. Hans Grimm an der Universität Würzburg zum planmäßigen a. o. Professor der physikalischen Chemie mit Titel und Rang eines ord. Professors ebenda, der Leiter des wissenschaftlichen Laboratoriums der Chemischen Fabrik Schimmel & Co. in Leipzig-Miltitz und frühere a. o. Professor an der Universität Göttingen Dr. Heinrich Wienhaus zum a. o. Professor für Chemie an der Universität Leipzig, der a. o. Professor an der Universität Berlin Dr. Hermann Steudel zum persönlichen ord. Professor für physiologische Chemie ebenda, der a. o. Professor für höhere Experimentalphysik an der Universität Frankfurt/M. Dr. Karl Wilhelm Meissner zum ord. Professor der Astronomie und Direktor der Sternwarte ebenda, Dr. Ing. O. Rontala zum ord. Professor der holzchemischen Technologie an der Technischen Hochschule Helsingsfors, der Professor für organische Chemie an der Universität London Dr. F. H. Mc Dewall zum Leiter des Forschungsinstitutes für Milchprodukte in Palmerston North New Zealand, der Professor der Physikalischen Chemie an der Universität von Pennsylvania in Philadelphia Herbert Spencer Hirned in gleicher Eigenschaft an der Yale Universität in New Haven.

Gestorben: Der ord. Professor der Geophysik an der Universität Göttingen Geh. Regierungsrat Dr. Emil Wiechert, der frühere ord. Professor der Chemie an der Universität Marburg Geheimer Rat Professor Dr. Theodor Zincke, der Professor für Flugzeugkunde und Luftschiffahrt an der Technischen Hochschule Stuttgart Dr. Alexander Baumann, der Direktor des Instituts für angewandte Chemie Professor Dr. P. Camille Chabrié in Paris, der Professor der angewandten Meteorologie an der George Washington Universität in Washington Willis L. Moore, der Professor für chemische Technologie an der Universität Syracuse (New York) Dr. Charles Wilson Easley.

Gesuche.

Junger Naturwissenschaftler

(Physiko-Chemiker) bislang fachwissenschaftlich literarisch tätig, sucht Posten als Assistent u. Privatsekretär. Antritt kann sof. erfolgen.

Offerten unter **K. 5** an den Verlag der Physikalischen Zeitschrift (S. Hirzel) in Leipzig C 1, Königstraße 2 erbeten

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.